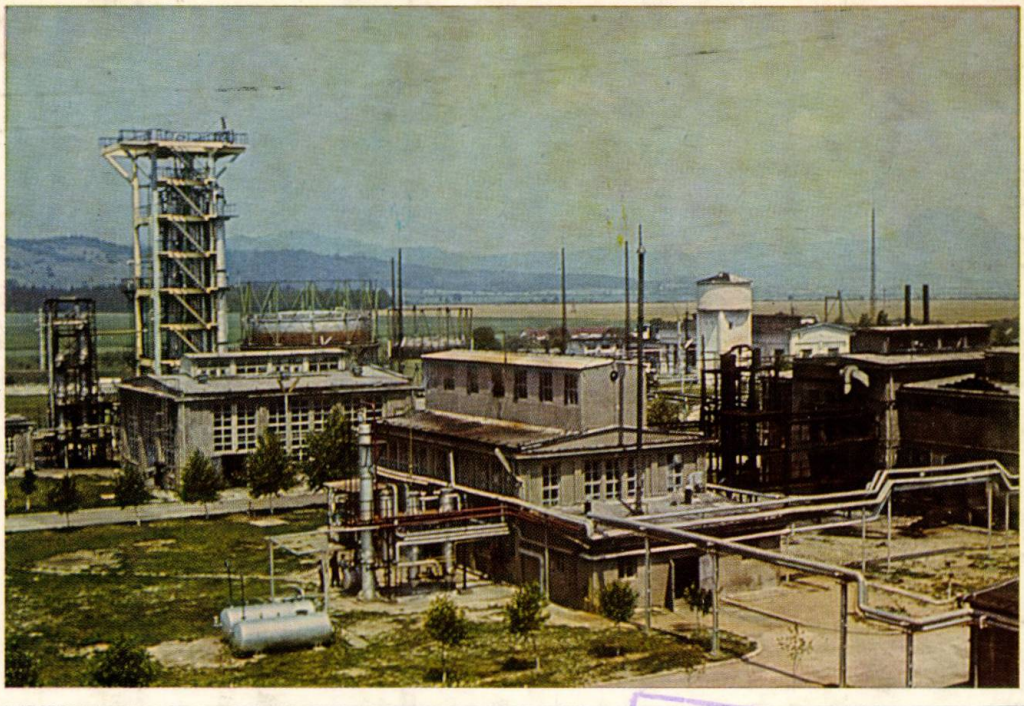
E 1446



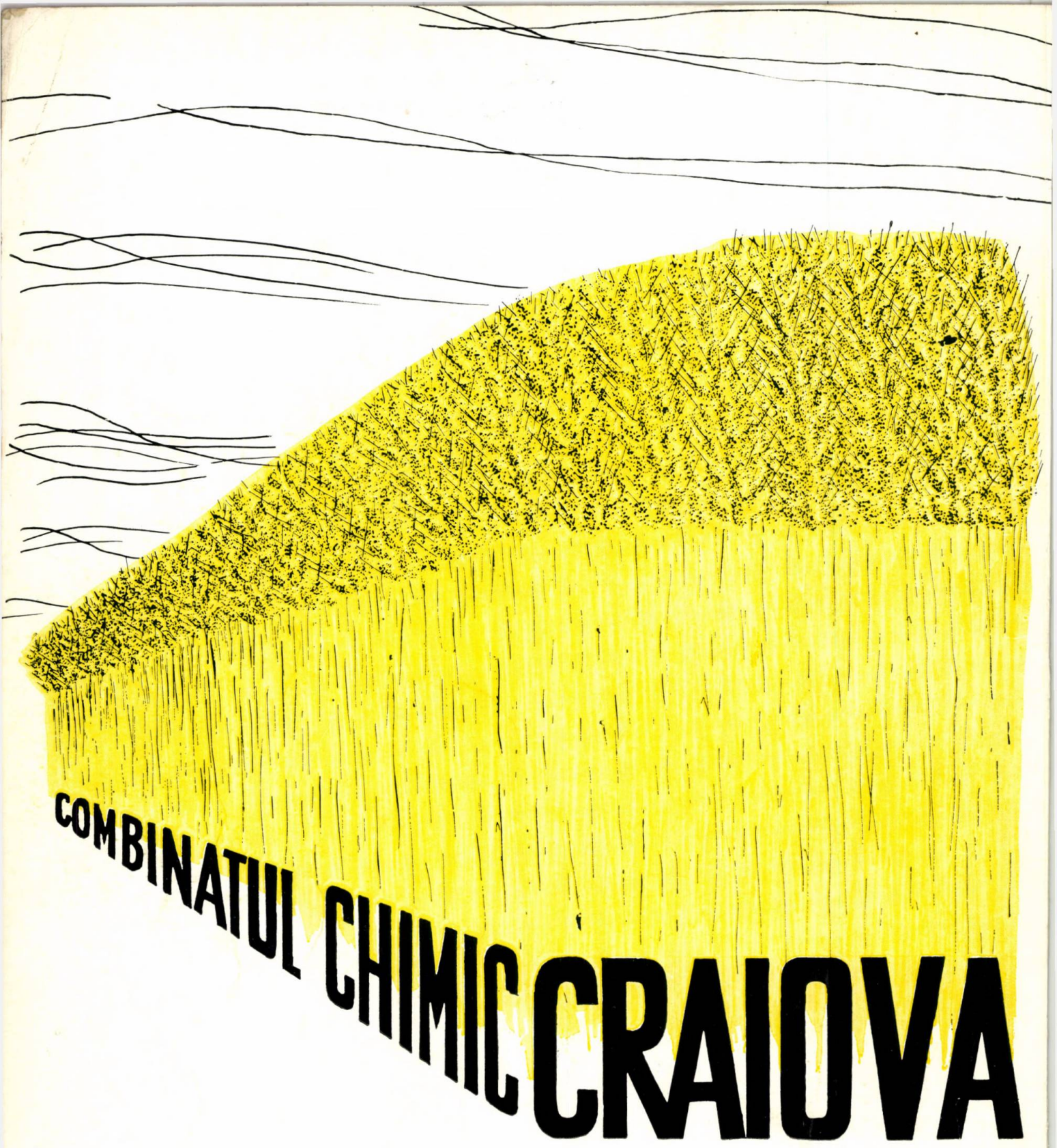
REFERATIVA

IANUARIE 1967 1 BUCUREŞTI

★ ★

Vol. 18, pag. 1—64 ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE



COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

Produce prin chimizarea complexă a gazului metan:

- Îngrășăminte cu azot pentru agricultură: azotat de amoniu, uree, ape amoniacale, amoniac lichid.
- Grupul produselor organice pentru industria de sinteză și a materialelor plastice, ca: acid acetic, butanol, acetat de vinil monomer, poliacetat de vinil-emulsie, polivinil alcool.

MŰSZAKI EGYETEM

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

* * *	1	Pe calea marilor înfăptuiri ale cincinalului
D. ZĂVOIANU şi FL. COCU	2—5	Obţinerea unor alchilfenilacetonitrili în stare pură
L. VAICUM şi A. ILIŞESCU	6—12	Degradarea biologică a detergenţilor şi metodologia de determinare
GR. O. SOCOLESCU	13—16	Procedee de prelucrare a minereurilor silicioase de mangan
D. MARCUS	17—23	Aspecte ale fabricării sulfului umectabil
C. M. BOERIU	24—28	Contribuţii cu privire la calcularea eficienţei utilizării îngrăşămintelor chimice
M. CONSTANTINESCU, G. TITIRICĂ, A. ALEXANDRU, S. SICOE şi M. ZAPAN	29—31	Efectul cîmpului electric alternativ asupra schimbului ionic în funcţie de frecvenţă
I. V. ROBU	32—39	Asupra teoriei dispersiei axiale pe baza conceptului de „amestecătoare perfecte"
N. POPOVICI, P. POTOP, L. BRÎNDUŞ şi P. ANGHEL	40—44	Proiectarea unei instalaţii de reţinere a gazelor reziduale cu SO_2 de la fabricarea acidului sulfuric în cadrul unei uzine de îngrăşăminte complexe în condiţii economice avantajoase
C. LEONTE, L. IFRIM, C. CALISTRU şi M. GĂBURICI	45—50	Posibilitatea folosirii sării solide care rezultă în procedeul cu diafragmă pentru electroliza cu mercur
P. GH. ZUGRĂVESCU şi M. A. ZUGRĂVESCU	51—52	Determinarea culometrică a ionului sulfit

CRONICĂ

53

DOCUMENTARE

54—62

INFORMAŢII ECONOMICE

63

CĂRŢI NOI

64

COMITETUL DE REDACŢIE

Dr. ing. I. **Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, acad. prof. dr. ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. **I. V. Nicolescu**, acad. prof. dr. ing. **Cr. Simionescu**, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. ing. **M. Zapan**.

Fotografia de pe coperta I reprezintă o vedere parţială a Uzinei chimice—Rîşnov.

Фото на I-ой обложке: Частичный вид химического завода в г. Рышнов.

The picture on cover I represents a partial view of the Chemical Work—Rîşnov.

UZINA DE ANVELOPE
DANUBIANA

București — Prelungirea șos. Olteniței nr. 181, Raionul N. Bălcescu — Telex nr. 276

Produce :

ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER

PENTRU

AUTOCAMIOANE — AUTOBUZE — TROLEIBUZE — TRACTOARE

Danubiana

Contents

MAGYAR SZOCIALISTA MUNKÁSPÁRT KÖZPONTI VEZETŐSÉGE

* * *

On the path of the great achievements of the Five-Jear-Plan 1

D. ZĂVOIAN and FL. COCU,
The obtention of some alkyl-phenyl-acetonitriles in pure state..... 2

L. VAICUM and A. ILIŞESCU,
The biological degradation of the detergents and the determining methodology.. 6

GR. O. SOCOLESCU,
Working of siliceous minerals of manganese 13

D. MARCUS,
Aspects of wettable suplhur fabrication 17

C. M. BOERIU,
Contributions concerning the calculation of chemical fertilizers efficiency.. 24

M. CONSTANTINESCU, G. TITIRICĂ, A. ALEXANDRU, S. SICOE and M. ZAPAN;
The effect of alternative electric field on the ionic exchange depending on the frequency 29

I. V. Robu
The theory of axial dispersion on the basis of the concept of perfect stirrers 32

N. POPOVICI, P. POTOP, L. BRÎNDUŞ and P. ANGHEL,
The designing of an installation for retaining of residual gases with SO_2 in a plant of complex fertilizers in economically advantageous conditions 40

C. LEONTE, L. IFRIM, C. CALISTRU and M. GĂBURICI,
The possibility of the utilisation of solid salt resulted in the proceeding with diaphragm for mercury electrolysis.... 45

P. GH. ZUGRĂVESCU, and M. A. ZUGRĂVESCU
The colorimetric determination of sulphite ion 51

CHRONICLE 53
DOCUMENTATION 54
ECONOMIC INFORMATIONS 63
NEW BOOKS 64

D. Zăvoianu and Fl. Cocu: **The obtention of some alkylphenylacetonitriles in pure state.**
In the work the authors present a modified method for the synthesis of the alkylphenylacetonitriles in pure state by the dehydration of respective amides thionil chloride in medium of anhydrous benzene.
Yields of 85—90% are resulting.
Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 2
D. C. 547.563'292'239.2

L. Vaicum and A. Ilişescu: **The biological degradation of the detergents and the determining methodology.**
The detergent degradation by the microorganisms from the biological purification stations raise interesting problems, concerning the relations between the structure of these substances and the capacity of the microorganisms to metabolize them.
The article discusses these relations as well as the different methods for determining the biodegradability of the detergents. The authors come to the conclusion that the results obtained by different methods are comparable. In this sense, at the Hydrotechnical Research Institute, an original method was drawn up, which presents the advantage that in short time (3 days) it gives results similar to the other methods.
Some experimental results are presented for different active anion detergents.
Rev. Chim., **18**, nr. 1, 1967, p. 6
D. C. 661.185:66.092.9

Gr. O. Socolescu: **Working of siliceous mincrals of manganese.**
The described extraction-process of manganese and iron from siliceous minerals, utilizes a sulphuretted roasting of short duration at moderate temperature, which makes these elements completely soluble in diluted sulphuric acid.
For obtaining the sulphur necessary for the sulphuring, pyrite is added in the charge, of which labile sulphur is the reagent, necessary to the sulphurization.
In the final result of the process beside manganese and iron, extracted from the siliceous mineralization, appear iron, sulphur and all the elements contained in the pyrite incorporated in the charge, what increases the economicity of the process.
The described technics was also applied to other mining and metallurgical products, for the economical valuation of the contained elements.
Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 13
D. C. 669.743.11:669.162.12

C. M. Boieriu: **Contributions concerning the calculation of chemical fertilizers effciency.**
The way is presented in which, by means of calculus of simple and multiple correlation, can be elaborated relations, for expressing as well the existent quantitative connection between the agricultural output and the quantity of chemical fertilizers incorporated in the soil, as the existent relations between the agricultural output and the vegetation factors which condition it. In this view, on the basis of the data concerning the realisations obtained in the agricultural crops, were elaborated the respective mathematical models, which express the existent relations between the studied elements.
Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 24
D. C. 631.8:65.011.4

M. Constantinescu, G. Titirică, A. Alexandru, S. Sicoe and M. Zapan: **The effect of alternative electric field on the ionic exchange, depending on the frequency.**
From this work results that the effect of the frequency 10—30 000 Hz of an alternative electric field on the exchange capacity, for a solution with the same concentration and the same velocity of flow of the affluent, changes with the nature of the cationite and the size of the applied electric field (10 V/cm).
Depending on the frequency, are obtained variations of the exchange capacity, like damping waves with frequency zones, specific for the nature of the cationite and the size of the field. It has been found that the more active ions Vionit CS 2 and the amberlites I.R.120, give zones of similar size. The continuous electric field yields similar variations.
The diagrams of exchange capacity — frequency, may become diagrams of quality. Their knowledge can also serve for increasing the exchange capacity, with the help of the alternative electric field to certain frequencies.
The working-method permits its utilisation in the existent installations without constructive modifications.
Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 29
D. C. 621.3.025:661.183.12

I. V. Robu: **The theory of axial dispersion on the basis of the concept of perfect stirrers.**
This work intends to obtain a distribution function of the retention in a reactor on the basis of the concept of perfect agitator. The comparison of the obtained distribution function on the basis of two mechanisms and with experimental data from the literature, shows that the mechanism based on the concept of perfect agitators reflects exactly the phenomenon of axial dispersion. The distribution function of the retention time theoretically deduced, corresponds exactly to the function experimentally obtained.
Also by applying the Einstein's relation for the diffusion, the relation of the distribution time deduced in this work and that deduced by Danckwerts can be expressed as function of the undimension variable — and of the parameter p, that is to say in function of the time of retention in the reactor and of the number of its perfect agitators.
Rev. Chim. 18, nr. 1, 1967, p. 32
D. C. 66.063.7:621.929

N. Popovici, P. Potop, L. Brînduş and P. Anghel: **The designing of an installation for retaining of residual gases with SiO_2, in a plant of complex fertilizers in economically advantageous conditions.**
The authors present the result on the line of the valuation of the SO_2 in the residual gases on an installation for sulphuric acid in a fertilizers plant and the original method for the economical solution of this problem.
Rev. Chim. **18**, nr. 1. 1967, p. 40
D. C. 661.25:631.89:66.071.7

Содержание

* * *

Путь к великим достижениям пятилетнего плана 1

Д. ЗЭВОЯНУ и Ф. КОКУ

Получение ряда алкилфенилацетонитрилов в чистом виде.... 2

Л. ВАЙКУНЕ и А. ИЛИШЕСКУ

Биологическая деградация моющих веществ и методика её определения 6

ГР. О. СОКОЛЕСКУ

Переработка кремнисто-марганцевых руд 13

Д. МАРКУС

Аспекты по производству смачивающейся серы 17

К. М. БОЕРИУ

К вопросу определения эффективности применения химических удобрений 24

М. КОНСТАНТИНЕСКУ, Г. ТИТИРИКЭ, А. АЛЕКСАНДРУ, С. СИКОЕ и М. ЗАПАН

Эффект электрического поля переменного тока на ионообмен в зависимости от частоты 29

И. В. РОБУ

Теория осевой дисперсии на основе понятия совершенных смесителей..... 32

Н. ПОПОВИЧ, П. ПОТОП, Л. БРЫНДУШ и П. АНГЕЛ

Проектирование установки по улавливанию отработанных газов с SO_2 при производстве серной кислоты в рамках завода комплексных удобрений в выгодных экономических условиях 40

К. ЛЕОНТЕ, Л. ИФРИМ, К. КАЛИСТРУ и М. ГЭБУРИЧ

Возможности использования твердой соли которая выходит при диафрагмом способе ртутного электролиза 45

П. Г. ЗУГРЭВЕСКУ И М. А. ЗУГРЭВЕСКУ

Колориметрическое определение сульфитного иона 51

ХРОНИКА 53
ДОКУМЕНТАЦИЯ..... 54
ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИИ 63
НОВЫЕ КНИГИ..... 64

Д. Зэвояну и Ф. Коку: **Получение ряда алкилфенилацетонитрилов в чистом виде.**

В статье описывается измененный метод по синтезу алкилфенилацетонитрилов в чистом виде посредством дегидратации амидов соответственно с хлористым тионилом в бензеноангидридной среде. Получается выход в 85—90%.

Rev. Chim. 18, nr. 1, 1967, p. 2
д. к. 547.563'292':539.2

Л. Вайкуне и А. Илишеску: **Биологическая деградация моющих веществ и методика ее определения.**

Деградация моющих веществ микроорганизмами на биологическо-очистительных станциях подняла интересные вопросы по взаимоотношению между структурой этих веществ и свойством микроорганизмов к метабилизации. В статье трактуются эти взаимоотношения и обсуждаются разные методы по определению биодеградации моющих веществ. Приходят к заключению, что результаты полученные различными методами являются сопоставимыми.

В этом смысле научно-исследовательский гидротехнический институт разработал оригинальный метод который представляет то преимущество, что в очень короткий срок (3 дня) дает такие-же результаты которые получаются другими методами. Указывается ряд опытных результатов по различным аниолоактивным моющим веществам.

Rev. Chim. 18, nr. 1, 1967, p. 6
д. к. 661.185:66.092.9

Гр. О. Соколеску: **Переработка кремнисто-марганцевых руд.**

Описанный способ по экстракции марганца и железа из кремнистых руд применяет кратковременное сернистое поджаривание при умеренной температуре, которое практически приводит эти элементы к полной растворимости в разбавленной серной кислоте. Для получения серы необходимой для сульфурации добавляется в шихту серный колчедан, выделяемая сера которого является необходимым реактивом для сульфурирования. В конечном балансе операции, кроме марганица и железа извлеченных посредством кремнистой минерализации фигурирует железо, сера и все элементы содержащиеся в серном колчедане введенном в шихту, что увеличивает экономичность метода. Описанная техника применялась и другим рудничным или металлургическим продуктам с целью экономического использования элементов которые они содержат.

Rev. Chim. 18, nr. 1, 1967, p. 13
д. к. 669.743.11:669.162.12

К. М. Боериу: **К вопросу эффективности применения химических удобрений.**

Описывается способ которым при помощи простого и краткого корреляционного расчета можно разработать соотношение которое выражало бы существующую количественную связь между сельскохозяйственной продукцией и количеством вносимых в почву химических удобрений, а также взаимосвязь между сельскохозяйственной продукцией и вегетационными факторами. С этой целью, на основании данных полученных по двум сельскохозяйственным культурам были составлены две соответственные математические модели которые выражают взаимосвязь существующую между изучаемыми элементами.

Rev. Chim. 18, nr. 1, 1967, p. 24
д. к. 631.8:65.011.4

М. Константинеску, Г. Титирикэ, А. Александру, С. Сикое и М. Запан: **Эффект электрического поля переменного тока на ионнообмен в зависимости от частоты.**

Из этой статьи следует, что эффект частоты поля переменного тока в 10—30 000 гц на свойство обмена раствора с одинаковой концентрацией и скоростью протекают как и у притока, меняется в зависимости от свойства катионита и величины применяемого электрического поля (0 V 10/см). В зависимости от частоты получаются изменения формообмениваемости ряда волн амортизированных зонами с частотой специфичной свойству катионита и величине поля. Констатируется, что более активные иониты Вионит CS.2 и амберлиты I.R.120 дают зоны одинаковой величины. Электрическое поле постоянного тока производит такие-же изменения. Диаграммы обмениваемости — частоты могли бы стать диаграммами качества. Их изучение может служить для увеличения обмениваемости при помощи электрического тока с определенной частотой. Этот метод работы можно применять и на существующих установках без изменения их конструкции.

Rev. Chim. 18, nr. 1, 1967, p. 29
д. к. 621.3.025:661.183.12

И. В. Робу: **Теория осевой дисперсии на основе понятия совершенных смесителей.**

В работе преследуется получение функции распределения времени задержки в реакторе на основании понятия совершенного смесителя. Сравнение между функциями распределения полученных между ними, а также с опытными литературными данными указывает что механизм основанный на понятии совершенных смесителей отражает точно явление осевой дисперсии. Функция распределения времени задержки выведенная теоретически совпадает точно с функцией выведенной на основе опыта. Применяя соотношение Эйнштеина по диффузии, соотношение времени распределения выведенное из работы, а также и соотношение выведенное Данквером может быть выражено в зависимости от величины и параметра p, т.е. в зависимости от времени задержки в реакторе, и от числа совершенных смесителей.

Rev. Chim. 18, nr. 1, 1967, p. 32
д. к. 66.063.7:621.929

Н. Попович, П. Потоп, Л. Брындуш, П. Ангел: **Проектирование установки по улавливанию отработанных газов с SO_2 при производстве серной кислоты в рамках завода комплексных удобрений, в выгодных экономических условиях.**

Указываются результаты полученные в деле использования SO_2 из отработанных газов в установках по производству серной кислоты в рамках завода комплексных удобрений и принятый оригинальный метод по экономическому решению этого вопроса.

Rev. Chim. 18, nr. 1, 1967, p. 40
д. к. 661.25:631.89:66.071.7

Inhalt

* * *

Auf dem wege der grossen Errungenschaften des Fünfjahresplanes 1

D. ZĂVOIANU und F. COCU,
Die Herstellung reiner Alkylphenylacetonitrile 2

L. VAICUM und A. ILIŞESCU,
Der biologische Abbau der Detergentien und seine Bestimmungsmethodologie 6

GR. SOCOLESCU,
Die Aufbereitung siliciumhaltiger Manganerze 13

D. MARCUS,
Aspekte der Herstellung benetzbaren Schwefels 17

C. M. BOERIU,
Beiträge zur Berechnung des Wirkungsgrades der Verwendung von Kunstdüngemitteln 24

M. CONSTANTINESCU, G. TITIRICĂ,
A. ALEXANDRU, S. SICOL und M. ZAPAN
Die Wirkung des elektrischen Wechselfeldes auf den Ionenaustausch in Abhängigkeit von der Frequenz 29

I. V. ROBU
Die Theorie der Axialdispersion begründet auf dem Begriffe der idealsn Mischer 32

N. POPOVICI, P. POTOP, L. BRÎNDUŞ
und P. ANGHEL,
Projektierung einer Anlage zum Auffangen der SO_2 enthaltenden Restgase der Schwefelsäureherstellung im Rahmen eines Komplexdüngemittelwerkes unter wirtschaftlich vorteilhaften Bedingungen..... 40

C. LEONTE, L. IFRIM, C. CALISTRU
und M. GĂBURICI,
Die Möglichkeit der Verwendung des im Diaphragma-Verfahren für Elektrolyse mit Quecksilber anfallenden festen Salzes 45

P. GH. ZUGRĂVESCU şi M. A. ZUGRĂVESCU
Die kolorimetrische Bestimmung des Sulfitions..... 51

CHRONIK 53
DOKUMENTATION 54
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 63
NEUE BÜCHER 64

D. Zăvoianu und F. Cocu: **Die Herstellung reiner Alkylphenylacetonitrile**

În dem Aufsatz wird eine abgeänderte Methode für die Synthese reiner Alkylphenylacetonitrile durch Deshydratierung der entsprechenden Amide mit Thionylchlorid in wasserfreiem Benzol beschrieben. Man erhält Ausbeuten von 85–90%.

Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 2
D. K. 547.563'292'239.2

L. Vaicum und A. Ilişescu: **Der biologische Abbau der Detergentien und seine Bestimmungsmethodologie**

Der biologische Abbau der Detergentien durch die Mikroorganismen der biologischen Wasserkläranagen warf interessante Probleme hinsichtlich der Beziehungen zwischen dem Aufbau dieser Stoffe und der Fähigkeit der Mikroorganismen, sie biologisch abzubauen, auf.
Der Artikel behandelt diese Beziehungen sowie die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit der Detergentien.
Man gelangt zu der Schlussfolgerung, dass die durch verschiedene Methoden erhaltenen Ergebnisse unter sich vergleichbar sind. In diesem Sinne wurde im Forschungsinstitut für Hydrotechnik eine originale Methode ausgearbeitet welche den Vorteil aufweist, in sehr kurzer Zeit (3 Tage) Ergebnisse, ähnlich denen anderer Methoden, zu liefern.
Es werden einige Versuchsergebnisse für verschiedene anionaktive Detergentien angeführt.

Rev. Chim. **18**, nr, 1, 1967, p. 6
D. K. 661.183:66.092.9

Gr. O. Socolescu: **Die Aufbereitung siliciumhaltiger Manganerze**

Das beschriebene Verfahren für Extraktion von Mangan und Eisen aus siliciumhaltigen Erzen verwendet ein kurzes sulfurierendes Rösten bei mässiger Temperatur, wodurch diese Elemente praktisch vollständig löslich in verdünnter Schwefelsäure werden.
Zwecks Erzielung des für die Sulfurierung notwendigen Schwefels wird der Charge Pyrit beigefügt dessen labiler Schwefel das der Sulfurierung notwendige Reagens darstellt.
In der Endbilanz des Vorganges stehen neben aus dem siliciumhaltigen Erz gewonnenen Mangan und Eisen auch Schwefel, Eisen und alle Elemente des der Charge zugefügten Pyrits, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht wird.
Die beschriebene Technik wurde auch bei anderen Produkten des Bergwerk- und Hüttenwesens zwecks wirtschaftlicher Verwertung der in ihnen enthaltenen Elemente angewandt.

Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967. p. 13
D. K. 669.743.11:669.162.12

C. M. Boeriu: **Beiträge zur Berechnung des Wirkungsgrades der Verwendung von Kunstdüngemitteln**

Es wird dargelegt wie mit Hilfe der einfachen und mehrfachen Korrelationsrechnung Beziehungen erhalten werden können, die sowohl die quantitativen Zusammenhänge zwischen landwirtschaftlicher Produktion und Menge der dem Boden einverleibten Kunstdüngemittel als auch die Zusammenhänge zwischen landwirtschaftlicher Produktion und die sie bestimmenden Vegetationsfaktoren ausdrücken. Zu diesem Zwecke wurden auf Grund der Ertragsergebnisse zweier landwirtschaftlicher Kulturen die entsprechenden mathematischen Modelle ausgearbeitet, welche die zwischen den untersuchten Elementen bestehenden Beziehungen ausdrücken.

Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 24
D. K. 631.8:65.011.4

M. Constantinescu, G. Titiricâ, A. Alexandru, S. Sicol und M. Zapan
Die Wirkung des elektrischen Wechselfeldes auf den Ionenaustausch in Abhängigkeit von der Frequenz

Aus dieser Arbeit geht hervor, dass die Wirkung einer Frequenz von 10–30 000 Hz eines elektrischen Wechselfeldes auf die Austauschfähigkeit für Lösungen gleicher Konzentration und gleicher Zuflussgeschwindigkeit sich mit der Art des Kationenaustauschers und der Grösse des elektrischen Feldes (0–10 V/cm) ändert.
In Abhängigkeit von der Frequenz erhält man Änderungen der Austauschfähigkeit in Form von gedämpften Schwingungen mit spezifischen Frequenzbereichen für die Art des Kationenaustauschers und die Grösse des Feldes. Es wird festgestellt, dass die aktiveren Ionenaustauscher Vionit CS.2 und Amberlite IR.120 in der Grösse ähnliche Bereiche haben.
Ein elektrisches Gleichspannungsfeld ruft ähnliche Änderungen hervor. Die Diagramme Austauschfähigkeit-Frequenz könnten Qualitätsdiagramme darstellen. Gleichfalls kann ihr eKenntnis zur Vergrösserung der Austauschfähigkeit mit Hilfe des elektrischen Wechselfeldes bei bestimmten Frequenzen dienen.
Die Arbeitsmethode erlaubt ihre Anwendung in den bestehenden Anlagen ohne konstruktive Änderungen.

Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 29
D. K. 621.3.025:661.183.12

V. I. Robu: **Die Theorie der Axialdispersion begründet auf dem Begriffe der idealen Mische**

In dem Beitrag wird das Aufstellen einer Funktion der Verweilzeitverteilung in einem Reaktor mit Hilfe des Begriffes „idealer Mischer„ verfolgt. Das Vergleichen der mit Hilfe der zwei Mechanismen erhaltenen Verteilungsfunktionen untereinander und mit experimentellen Angaben aus der Literatur zeigt, dass der auf den Begriff der idealen Mischer gestützte Mechanismus das Phänomen der Axialdispersion getreu wiedergibt. Die theoretisch abgeleitete Funktion der Verteilung der Verweilzeit stimmt vollauf mit der im Versuch erhaltenen Funktion überein. Ebenso, durch Anwendung der Einstein'schen Relation für Diffusion, kann die in der Arbeit abgeleitete sowie die von Danckwerts bestimmte Relation der Verteilungszeit als Funktion der dimensionslosen Veränderlichen θ und des Parameters p, d.h. abhängig von der Verweilzeit im Reaktor und der Anzahl der perfekten Mischer, ausgedrückt werden.

Rev. Chim. **18**, 1, 1967, p. 32
D. K. 66.063.7:621.929

N. Popovici, P. Potop, L. Brînduş, P. Anghel: **Projektierung einer Anlage zum Auffangen der SO_2 enthaltenden Restgase der Schwefelsäureherstellung im Rahmen eines Komplexdüngemittelwerkes unter wirtschaftlich vorteilhaften Bedingungen**

Es werden die bei der Verwertung von SO_2 aus den Restgasen der Schwefelsäureanlage im Rahmen eines Düngemittelwerkes erhaltenen Ergebnisse angeführt und die zur wirtschaftlichen Lösung dieses Problems angewandte Originalmethode beschrieben.

Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 40
D. K. 661.25:631.89:66.071.7

Sommaire

* * *

Sur la voie des grandes réalisations du plan quinquennal..... 1

D. ZĂVOIANU et FL. COCU,
Obtention d'alcoylphénylacétonitriles à l'état pur 2

L. VAICUM et A. ILIŞESCU,
Dégradation biologique des détergents et méthodologie de détermination.... 6

GR. O. SOCOLESCU,
Traitement des minérais siliceux de manganèse 13

D. MARCUS,
Aspects de la fabrication du soufre humectable 17

C. M. BOERIU,
Contribution au calcul de l'efficacité de l'emploi des engrais chimiques..... 24

M. CONSTANTINESCU, C. TITIRICĂ, A. ALEXANDRU, S. SICOE et M. ZAPAN,
Effet du champ électrique alternatif sur l'échange ionique en fonction de la fréquence 29

I. V. Robu
Théorie de la dispersion axiale sur la base du concept des mélangeur parfaits. 32

N. POPOVICI, P. POTOP, L. BRÎNDUŞ et P. ANGHEL,
Elaboration du projet d'une installation de rétention des gaz résiduels contenant du SO_2, provenant de la fabrication de l'acide sulfurique, dans le cadre d'une usine d'engrais complexes, dans des conditions avantageuses 40

C. LEONTE, L. IFRIM, C. CALISTRU et M. GĂBURICI,
Possibilité d'utiliser le sel solide résultant du procédé à diafragme pour l'électrolyse au mercure..... 45

F. GH. ZUGRĂVESCU şi M. A. ZUGRĂVESCU
Détermination colorimétrique de l'ion sulfite 51

CHRONIQUE 53
DOCUMENTATION 54
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES.... 63
LIVRES NOUVEAUX..... 64

D. Zavoianu et Fl. Cocu: **Obtention d'alcoylphénylacétonitriles à l'état pur.**
On présente une méthode modifiée pour la synthèse des alcoylphénylacétonitriles à l'état pur par déshydratation des amides respectives à l'aide du chlorure de thionyle en milieu de benzène anhydre. Les rendements obtenus sont de 80 à 85%.
Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p 2
C. D. 547.563'292'239.2

L. Vaicum et A. Ilişescu: **Dégradation biologique des détergents et méthodologie de détermination.**
La dégradation des détergents par les microorganismes dans les stations d'épuration biologique a posé des problèmes intéressants en ce qui concerne les relations entre la structure de ces substances et la capacité des microorganismes de les métaboliser.
L'article fait le point sur ces relations et sur les différentes méthodes pour déterminer la biodégradabilité des détergents. On arrive à la conclusion que les résultats obtenus par différentes méthodes sont comparables entre eux. Dans ce sens, à l'Institut de recherches hydrotechniques on a élaboré une méthode originale qui présente l'avantage de donner en très peu de temps (3 jours) des résultats similaires aux autres méthodes. On présente certains résultats expérimentaux pour les différents détergents anions-actifs.
Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 6
D.C. 661.185:66.092.9

Gr. O. Socolescu: **Traitement des minérais siliceux de manganèse.**
Le procédé décrit d'extraction du manganèse et du fer à partir de minerais siliceux met en œuvre un grillage sulfurant de courte durée à température modérée qui, pratiquement rend ces éléments entièrement solubles dans l'acide sulfurique dilué. Pour obtenir le soufre nécessaire à la sulfuration on ajoute à la charge de la pyrite dont le soufre latile constitue le réactif nécessaire à la sulfuration.
Dans le bilan final de l'opération, outre le manganèse et le fer extraits de la minéralisation siliceuse, figurent aussi le fer, le soufre et tous les éléments contenus dans la pyrite incorporée à la charge, ce qui rend le procédé plus économique.
La technique décrite a été appliquée aussi à des produits miniers ou métallurgiques en vue de valoriser de façon économique les éléments qu'ils contiennent.
Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 13
D.C. 669.743.11:669.162.12

C. M. Boeriu: **Contribution au calcul de l'efficacité de l'emploi des engrais chimiques.**
On présente le mode par lequel, à l'aide du calcul de corrélation simple et multiple, on peut élaborer des relations qui expriment la liaison quantitative existante entre la production agricole et la quantité d'engrais chimiques répandue sur le sol ainsi que les relations existant entre la production agricole et les facteurs de végétation conditionnels. Dans ce but, sur la base des données relatives aux résultats obtenus sur deux cultures agricoles, on a élaboré les modèles mathématiques respectifs qui expriment les relations existant entre les éléments étudiés.
Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 24
C.D. 631.8:65.011.4

M. Constantinescu, G. Titirică, A. Alexandru, S. Sicol et M. Zapan: **Effet du champ électrique alternatif sur l'échange ionique en fonction de la fréquence.**
Il résulte de ce travail que l'effet de la fréquence de 10 à 30.000 Hz d'un champ électrique alternatif sur la capacité d'échange, pour une solution de même concentration et de même vitesse d'écoulement de l'affluent, varie en fonction de la nature du cationite et de l'intensité du champ électrique appliqué (0—10 V/cm). En fonction de la fréquence, on obtient des variations de la capacité d'échange de forme d'ondes amorties avec des zones de fréquence spécifique pour la nature du cationite et l'intensité du champ. On constate que les ionites plus actifs tels que Vionit CS. 2 et Amberlite I.R. 120 donnent des zones analogues en intensité. Le champ électrique continu produit des variations similaires. Les diagrammes capacité d'échange — fréquence pourraient devenir des diagrammes de qualité. De même leur connaissance peut servir à augmenter la capacité d'échange à l'aide du champ électrique alternatif à certaines fréquences.
Cette méthode de travail permet de l'utiliser dans les installations existantes sans modifications constructives.
Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967, p. 29
C. D. 621.3.025:661.183.12

V. I. Robu: **Théorie de la dispersion axiale sur la base du concept des mélangeurs parfaits.**
Dans ce travail, on étudie l'obtention d'une fonction de distribution du temps de rétention dans un réacteur sur la base du concept des mélangeurs parfaits. La comparaison entre elles des fonctions de distribution obtenues sur la base des deux mécanismes ainsi que la comparaison avec les données expérimentales de la littérature montrent que le mécanisme basé sur le concept des mélangeurs parfaits reflète fidèlement le phénomène de dispersion axiale. La fonction de distribution du temps de rétention déduite théoriquement concorde complètement avec la fonction obtenue expérimentelement. De même, en appliquant la relation de Einstein pour la diffusion, la relation du temps de distribution déduite du travail ainsi que celle déduite de Danckwerts peuvent être exprimées en fonction de la variable sans dimensions — et du paramètre p, c'est-à-dire en fonction du temps de retention dans le réacteur et du nombre de mélangeurs parfaits de celui-ci.
Rev. Chimie 18, nr. 1, 1967, p. 32
C. D. 66.063.7:621.929

N. Popovici, P. Potop, L. Brînduş, et P. Anghel: **Elaboration du projet d'une installation de rétention des gaz résiduels contenant du SO_2, provenant de la fabrication de l'acide sulfurique, dans le cadre d'une usine d'engrais complexes, dans des conditions économiques avantageuses.**
On présente les résultats obtenus dans la voie de la valorisation du SO_2 des gaz résiduels d'une installation d'acide sulfurique, dans le cadre d'une usine d'engrais et la méthode originale adoptée pour résoudre économiquement ce problème.
Rev. Chim., **18**, nr. 1, 1967, p. 40
C. D. 661.25:631.89:66.071.7

PE CALEA MARILOR ÎNFĂPTUIRI ALE CINCINALULUI

Plenara C.C. al P.C.R. din 21—23 decembrie 1966 și lucrările Sesiunii Marii Adunări Naționale au constituit pentru toate organele de stat și economice centrale, conducerile întreprinderilor, pentru toți oamenii muncii evenimente deosebit de importante prin indicațiile date pentru realizarea cu succes a obiectivelor stabilite de Congresul al IX-lea al partidului.

Bilanțul anului 1966, făcut cu acest prilej, a consemnat depășirea sarcinilor de plan atît în industrie cît și în agricultură. S-a subliniat faptul că toate ministerele și regiunile țării, aproape toate întreprinderile au realizat producția industrială planificată. Nivelul acesteia a depășit cu aproape 2% prevederile din planul cincinal realizîndu-se un ritm anual de creștere de 11,5%. Volumul investițiilor în anul 1966 a fost cu 4 miliarde lei mai mare decît în anul 1965, volumul schimburilor comerciale externe a sporit cu 12%, situîndu-se peste nivelul prevăzut în planul cincinal, iar venitul național a sporit cu circa 7%.

La succesele obținute pe calea dezvoltării economiei naționale o contribuție însemnată a adus-o și industria chimică. Bilanțul anului 1966 arată realizarea peste prevederile planului a însemnate cantități de sodă calcinată, lacuri și vopsele, fire și fibre sintetice. Ceea ce a caracterizat anul 1966 a fost realizarea unor noi și importante obiective industriale. Au fost terminate construcțiile unor noi fabrici de îngrășăminte chimice la Craiova, Turnu Măgurele, Tîrgu Mureș, a unor noi unități petrochimice la Săvinești și Ploiești; au intrat în funcțiune noi instalații chimico-metalurgice la Baia Mare și Copșa Mică.

Succese importante s-au obținut și în domeniul lărgirii gamei de produse chimice. S-au realizat pentru prima dată în țară îngrășăminte compuse, a sporit numărul produselor din materiale plastice, au fost asimilate noi tipuri de anvelope, noi sortimente de lacuri, vopsele și cerneluri, noi medicamente și biostimulatori.

O atenție deosebită s-a acordat în industria chimică îmbunătățirii tehnologiilor de fabricație în vederea realizării unor produse corespunzătoare din punct de vedere calitativ cu prevederile din proiecte sau cu produsele similare de pe piața internațională.

În urma activității depuse în cursul anului 1966, un număr de 17 instalații și-au realizat toți indicatorii, ca, de exemplu, instalațiile de acid clorhidric și monoclorbenzen — Borzești, de amoniac — Făgăraș etc., iar 19 instalații au atins sau chiar au depășit capacitatea prevăzută, urmărindu-se atingerea și a celorlalți parametri.

Anul trecut au continuat lucrările de construire a unor noi obiective, cum sînt: uzina de lacuri și vopsele «Policolor» — București, Combinatul petrochimic — Pitești; au fost atacate primele obiective ale Combinatului chimic — Rîmnicu Vîlcea și s-a pregătit organizarea șantierului Uzinei de fibre sintetice — Iași. Pentru uzinele și combinatele chimice care sînt în construcție și urmează a fi puse în funcțiune în anul 1967 și în anii următori s-au trimis la furnizor proiectanți, specialiști tehnologi și constructori pentru cunoașterea utilajelor și a instalațiilor, pentru prelucrarea documentației, în scopul creării unui decalaj între proiectare și execuție.

La lucrările Sesiunii Marii Adunări Naționale s-a subliniat că întreaga activitate desfășurată în industrie în anul 1966, modul în care s-au realizat prevederile planului exprimă realismul programului stabilit de Congresul al IX-lea al partidului, hotărîrea întregului nostru popor de a înfăptui neabătut linia politică a partidului, de a îndeplini planul cincinal.

Cu o deosebită satisfacție și mîndrie au luat cunoștință oamenii muncii din țara noastră despre însemnatele obiective ale Planului de Stat al economiei naționale pe anul 1967. Urmînd cu consecvență orientarea dată de Congresul al IX-lea al partidului, de continuare în ritm susținut a industrializării țării, planul acestui an stabilește creșterea producției industriale, față de 1966, cu 11,3%. Volumul producției globale urmează să ajungă în anul 1967 la o valoare de 209,6 miliarde lei, cu circa 2 miliarde lei mai mult decît prevederile inițiale din planul cincinal. Planul pe 1967 prevede, de asemenea, creșterea productivității muncii în industria republicană cu 7,6% față de 1966, urmînd să se realizeze astfel o depășire a sarcinii stabilite în cincinal pentru anul 1967.

Vastul program de sporire a capacităților în industrie, dezvoltarea și modernizarea bazei tehnico-materiale a agriculturii și a celorlalte ramuri productive, programul construcțiilor de locuințe, acțiunile în domeniul social-cultural vor fi susținute printr-un volum de investiții, din fondurile statului, în sumă de 52 miliarde lei, cu aproape 17% mai mare decît cel realizat în 1966 și aproximativ egal cu cel din cursul primului cincinal. Se ajunge astfel la cea mai mare creștere anuală din cincinalul actual.

Bucurîndu-se de sprijinul deosebit al partidului și guvernului nostru, industria chimică va cunoaște în continuare o dezvoltare rapidă. Planul pe 1967 prevede în această ramură o producție cu 17% mai mare decît cea din 1966. Creșteri superioare mediei pe ansamblul ramurii se prevăd la producția de îngrășăminte cu azot, fibre și fire sintetice, cauciuc sintetic și negru de fum. Planul de Stat al economiei naționale pe anul 1967 fixează niveluri înalte la numeroase produse industriale, printre care și la principalele produse chimice. Astfel, se prevede să se obțină: 647 000 t îngrășăminte minerale (100%), 50 000 t cauciuc sintetic, 113 400 t materiale plastice și rășini sintetice (100%), 50 190 t fibre și fire chimice, 1 625 000 bucăți anvelope auto, tractor, avion.

Anul 1967 va aduce intrarea în funcțiune a noi obiective, printre care se numără: uzina de lacuri și vopsele «Policolor» — București, cea de-a treia instalație de metanol de la Combinatul chimic din Orașul Victoria, prima etapă a Fabricii de saci din polietilenă de la Uzina de prelucrare a maselor plastice — Iași, instalația de fluorură de aluminiu de la Uzina de superfosfat și acid sulfuric — Năvodari și altele. Va crește capacitatea la unele unități, printre care și la Uzina de produse sodice — Ocna Mureș, a cărei capacitate de producție va spori cu 50 000 t/an. De asemenea vor continua în plin construcțiile la cele două uzine de îngrășăminte cu o capacitate de cîte 300 000 t amoniac/an, lucrările de pe platforma Pitești, obiectiv de bază al industriei petrochimice românești, și pe alte șantiere.

Intensificarea activității de cercetare va permite și în acest an lărgirea gamei de produse chimice cu noi repere din materiale plastice, noi coloranți, lacuri, vopsele, medicamente și altele.

Pentru realizarea sarcinilor ce stau în fața industriei chimice s-au luat măsuri importante, ca: mărirea capacității institutelor de proiectare cu 25%, urmînd ca această acțiune să fie continuată și în anul 1967, pregătirea cadrelor de muncitori, ingineri și tehnicieni care urmează să lucreze la noile combinate și uzine chimice. În planul Ministerului Industriei Chimice se prevede ca în anii următori în școlile profesionale, tehnice și de maiștri să fie școlarizate 30 000 de cadre, iar prin cursuri de scurtă durată să fie pregătiți încă 23 000 de lucrători pentru industrie și construcții.

Documentele recentei Plenare a C.C. al P.C.R. și ale Sesiunii Marii Adunări Naționale sînt un izvor de prețioase învățăminte pentru ridicarea activității colectivelor din industria chimică pe trepte tot mai înalte. Așa cum a subliniat tovarășul Nicolae Ceaușescu în cuvîntarea sa la plenară, îmbunătățirea substanțială a activității în domeniul investițiilor constituie o sarcină de prim ordin a planului pe anul 1967. Un element care condiționează direct ritmul realizărilor planului de investiții este elaborarea în timp util și în condiții corespunzătoare de calitate a documentației tehnice. Alegerea cu înalt simț de răspundere a tehnologiilor rămîne, de asemenea, o problemă de mare importanță. O atenție deosebită se va da în continuare respectării termenelor planificate de punere în funcțiune a uzinelor noi, realizării la termen a parametrilor tehnico-economici proiectați, organizării științifice a producției și a muncii.

Îndeplinind cu abnegație și patriotism sarcinile ce le stau în față, colectivele din industria chimică vor aduce din plin aportul lor la dezvoltarea economiei noastre naționale, la creșterea bunăstării poporului, la întărirea și înflorirea statului nostru socialist.

D. Zăvoianu şi Fl. Cocu

OBŢINEREA UNOR ALCHIL-FENILACETONITRILI ÎN STARE PURĂ

Alchilarea directă a fenilacetonitrilului cu halogenuri sau sulfaţi de alchil, folosind ca agent de condensare amidura de sodiu în dizolvant inert sau în amoniac lichid [1], duce de obicei la formarea unui amestec compus din derivat monoalchilat, derivat dialchilat şi fenilacetonitril nereacţionat [2—8].

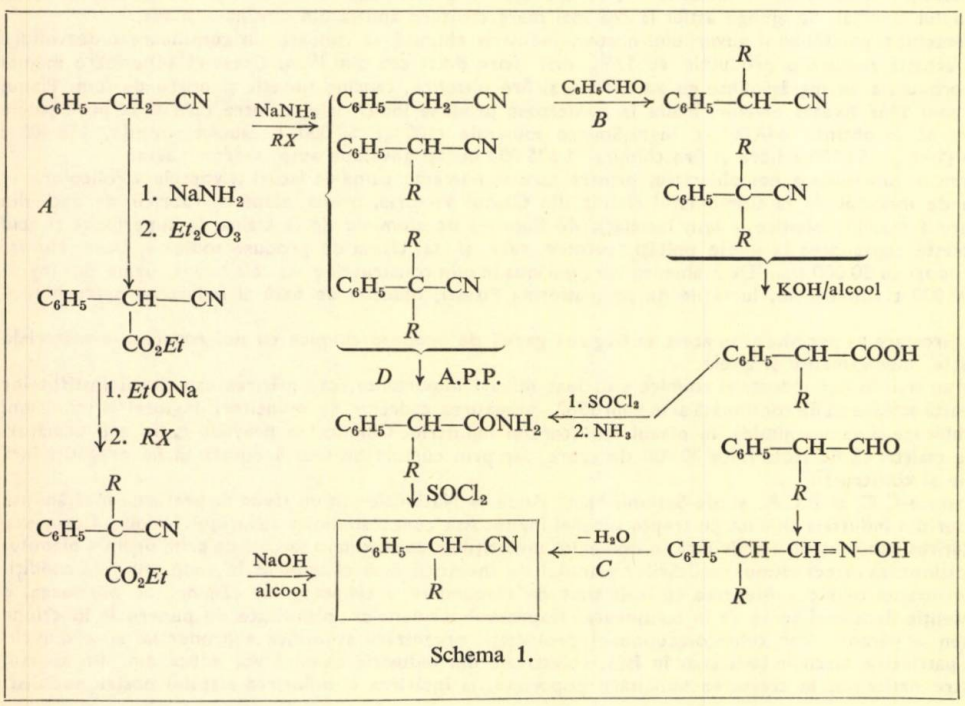
Fenilacetonitrilii şi derivaţii lor mono- şi dialchilaţi în poziţia α sînt lichide care, mai ales în cazul termenilor inferiori, au puncte de fierbere foarte apropiate, ceea ce face practic imposibilă separarea lor prin distilare pe o coloană Vigreux ordinară.

Această dificultate apare cel mai pregnant la prepararea α-metilfenilacetonitrilului. Pentru obţinerea lui în stare pură s-a recurs fie la separarea pe cale chimică din amestecul de reacţie [2, 3, 5, 10, 11] (metoda *B* din schema 1), fie la blocarea prealabilă a unuia dintre hidrogenii din poziţia α şi eliberarea lui după efectuarea reacţiei de metilare [6, 8, 12—15], fie la deshidratarea hidratopaldoximei [16—19].

În cazul utilizării toluenului drept mediu de reacţie [9] cromatografia în stare de vapori a produselor de metilare ale fenilacetonitrului efectuată recent arată un conţinut de 62% derivat monometilat, 16% derivat dimetilat şi 21% fenilacetonitril nereacţionat. Fenilacetonitrilul nereacţionat şi dimetilfenilacetonitrilul fiind în raport destul de apropiat, amestecul de reacţie se va comporta satisfăcător la analiză şi va avea indicele de refracţie apropiat de cel indicat pentru produsul pur. În acest mod se explică şi rezultatele obţinute anterior de o serie de autori la sinteza monoalchilfenilacetonitrililor [4, 20—24], care consideră ca fiind suficientă purificarea lor prin distilarea fracţionată a produselor de reacţie.

Caracterul impur al produsului obţinut la metilarea fenilacetonitrlului în prezenţa amidurii de sodiu a fost pus în evidenţă prin hidroliză alcalină [3, 25]. Metodele de obţinere a monoalchilfenilacetonitrililor în stare pură cunoscută în literatura de specialitate comportă totuşi o serie de dificultăţi experimentale, necesitînd fie un timp mai îndelungat de reacţie (metoda *B*), fie mai multe etape (metoda *A*).

Pentru a evita aceste neajunsuri, autorii au recurs la hidroliza amestecului de nitrili rezultat din reacţie cu acid polifosforic, obţinîndu-se monoalchilfenilacetamida cu un randament foarte bun şi într-un timp de reacţie scurt (2 ore).



Schema 1.

În nici unul dintre cazurile studiate nu s-a reuşit să se obţină o cantitate izolabilă de dialchilfenilacetamidă. Este foarte probabil că în aceste condiţii nitrilul terţiar să rămînă neschimbat. Pentru îndepărtarea lui s-a recurs la spălarea amidei brute cu benzină de extracţie care dizolvă urmele de nitril terţiar neschimbat, însă nu dizolvă amida. Prin recristalizări repetate din benzină de extracţie sau amestec de benzină de extracţie cu benzen s-au obţinut α-monoalchilfenilacetamidele pure (care au

constante fizice concordante cu cele din literatura de specialitate și dau rezultate bune la analiză).

Deshidratarea amidei prin încălzire cu clorură de tionil în mediu de benzen anhidru duce la α-monoalchilfenilacetonitrilul corespunzător, cu randament de 85—90%.

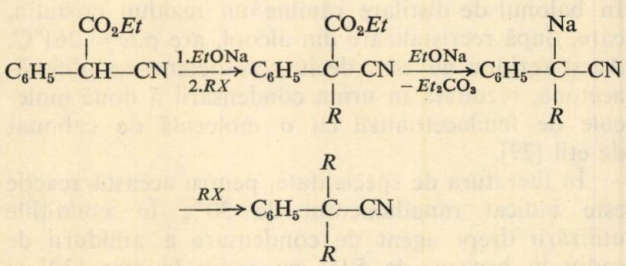
Rezultatele obținute sînt reunite în tabela 1, în care sînt prezentate pentru comparație și valorile din literatura de specialitate caracteristice pentru aceiași nitrili sintetizați prin metode diferite.

Pentru a compara rezultatele autorilor (metoda *D* din schema 1) cu cele obținute de către D e l a b y și colaboratorii [7] s-a reprodus sinteza α-metilfenilacetonitrilului după metoda indicată de ei (metoda *A* din schema 1). În mod cu totul surprinzător, deși s-a pornit de la un fenilcianacetat de etil de puritate înaltă, metilfenilacetonitrilul preparat prin această metodă are indicele de refracție $n_D^{25} = 1{,}5075$ (față de cel obținut de autorii menționați [7] $n_D^{25} = 1{,}5033$), indice care este foarte apropiat de cel găsit de H a u s e r și B r a s e n [3] pentru amestecul de metil și dimetilfenilacetonitril, $n_D^{25} = 1{,}5078$.

De altfel, examinarea constantelor din literatura de specialitate indicate pentru acest nitril, sintetizat prin aceeași metodă, *A*, arată o discordanță destul de mare [7, 14, 15]. Această discordanță nu poate fi pusă decît pe seama condițiilor experimentale diferite în care a fost sintezitat α-metilfenilacetonitrilul.

Probabil că reacția de alchilare a fenilcianacetatului de etil este însoțită de reacții secundare care duc la derivat dialchilat. După D e l a b y și colaboratorii [7], posibilitatea apariției derivatului dialchilat în condițiile acestei reacții se datorește unei decarboxilări parțiale, care are loc sub acțiunea agentului de condensare.

Consecința acestei decarboxilări este formarea derivatului sodat al alchilfenilacetonitrilului, care reacționează cu excesul de derivat halogenat, ducînd la derivatul dialchilat:



Deși autorii menționați nu reușesc să separe derivatul dialchilat în această reacție, compararea constantelor fizice ale nitrililor obținuți de aceștia cu cele obținute prin deshidratarea amidelor arată că totuși dialchilarea are loc.

De asemenea, dacă se compară indicii de refracție ai nitrililor puri cu indicii de refracție ai produselor de alchilare, se observă clar că purificarea prin distilare nu este suficientă nici chiar în cazul termenilor superiori ai seriei.

Rezultă că o metodă eficace pentru prepararea nitrililor în stare pură constă în transformarea produsului de alchilare în amidă, care apoi este supusă unei deshidratări.

Întrucît metoda propusă evită trecerea nitrilului prin stadiile de acid și clorură acidă, se consideră că metoda de obținere a alchilfenilacetonitrililor în stare pură se simplifică foarte mult.

Partea experimentală

Alchilarea fenilacetonitrilului s-a efectuat prin sodarea acestuia cu un mic exces de amidură de sodiu în benzen anhidru și tratarea derivatului sodat astfel obținut cu sulfat sau bromură de alchil. Prin distilare în vid pe o coloană Vigreux eficace s-au obținut monoalchilfenilacetonitrilii ai căror indici de refracție sînt trecuți în tabela 1.

Acești nitrili au fost purificați prin metoda menționată. În continuare se dau detaliile experimentale de sinteză pentru cîțiva reprezentanți ai seriei.

Sinteza α-metilfenilacetonitrilului

La suspensia agitată energic de 130 g (3,25 moli) amidură de sodiu într-un litru de benzen anhidru, se adaugă în picături 351 g (3 moli) fenilacetonitril. După adăugarea întregii cantități de fenilacetonitril amestecul de reacție se refluxează timp de 2 ore sub agitare. Se adaugă apoi 189 g (1,5 moli) dimetilsulfat printr-o pîlnie a cărei tijă ajunge sub suprafața benzenului, viteza fiind potrivită astfel ca să se mențină refluxarea. Se continuă refluxarea amestecului de reacție 3 ore, după care se descompune cu apă rece și se separă stratul benzenic. Stratul apos se extrage cu 2× 200 cm³ benzen și apoi straturile reunite se spală cu 150 cm³ HCl concentrat, apoi cu apă, cu o soluție de $NaHCO_3$ 5% și din nou cu apă. Se separă stratul organic și se usucă pe sulfat de magneziu anhidru. Reziduul se distilă și se culege fracțiunea care distilă la 108—109°C/10 mm. Se obțin 275 g produs cu $n_D^{25} = 1{,}5102$.

Sinteza α-n-propilfenilacetonitrilului

La suspensia agitată de 60 g amidură de sodiu în 700 ml benzen anhidru se adaugă în picături 153 g fenilacetonitril. Se refluxează apoi amestecul de reacție timp de o oră cu agitare și se adaugă 160 g bromură de *n*-propil în picături.După aceea se continuă refluxarea amestecului de reacție timp de 2 ore, se descompune cu apă rece și se prelucrează după cum s-a arătat. După îndepărtarea dizolvantului se distilă în vid reziduul, culegîndu-se fracțiunea care trece la 91—93°C/3 mm. Se obțin 180 g produs de alchilare cu $n_D^{25} = 1{,}5049$.

În mod analog au fost sintetizate și celelalte produse de alchilare impure, ai căror indici de refracție sînt indicați în tabela 1.

Sinteza α-metilfenilacetamidei

20 g metilfenilacetonitril impur și 60 g acid polifosforic se încălzesc cu agitare energică timp de 1,5 ore la 140—150°C. Se lasă amestecul să se răcească la temperatura camerei, iar masa vîscoasă rezultată

Tabela 1

$C_6H_5-CH(R)-CN$

R	n_D^T Literatura	n_D^{25} produs de alchilare	n_D^{25} produs pur	t.f., °C/mm	Randament, %
CH_3	*b)* 1,5120 [14] *a)* 1,5091 [26] *c)* 1,5124 [34] *c)* 1,5095 [21] *c)* 1,5084 [11] *c)* 1,5093 [7]	1,5102	1,5092	79/4	82
C_2H_5	*b)* 1,5107 [31] *a)* 1,5060 [26] *a)* 1,5069 [21] *b)* 1,5075 [11] *b)* 1,5061 [26] *c)* 1,5062 [7]	1,5096	1,5049	128/16	82
n-C_3H_7	*a)* 1,5033 [32] *a)* 1,5025 [33] *c)* 1,5000 [21] *c)* 1,5026 [7]	1,5049	1,5010	145/16	88
n-C_4H_9	*a)* 1,5003 [32] *c)* 1,4971 [21]	1,5015	1,4976	150—2/14	87
n-C_6H_{13}		1,4956	1,4954	186/16	79
n-C_8H_{17}	*a)* 1,4907 [7]	1,4932	1,4891	168/0,5	76,5
sec-C_4H_9	— [35]	1,5030	1,5028	145—6/13	86,4

Notă

a) Determinarea indicelui de refracție s-a efectuat la temperatura de 25°C; *b)* determinarea indicelui de refracție s-a efectuat la temperatura de 20°C; *c)* nu este menționată temperatura la care s-a efectuat determinarea indicelui de refracție.

se descompune cu 100 cm³ apă rece. Se extrage amestecul de reacție cu 300 cm³ eter etilic, se spală stratul eteric cu o soluție de $NaHCO_3$ 5% și apoi cu apă. Stratul apos se acidulează cu HCl concentrat și se extrage cu 3×100 cm³ eter. După îndepărtarea eterului se obțin 1,5 g produs uleios care se recristalizează din eter de petrol dînd cristale albe cu p.t. = 76°C (acid fenilacetic rezultat în urma hidrolizei impurităților de fenilacetamidă).

Se îndepărtează eterul din primul extras prin distilare, iar reziduul se recristalizează din benzina de extracție cu puțin benzen, obținîndu-se 19 g metilfenilacetamidă cu p.t. = 96°C.

În mod analog se sintetizează și celelalte amide din nitrilii corespunzători [27].

Sinteza α-metilfenilacetonitrilului

Aplicînd metoda lui Hauser și Brasen [3] prin deshidratarea amidei cu $SOCl_2$ în benzen anhidru, s-a reușit să se obțină cu un randament de 80% α-metilfenilacetonitrilul avînd $n_D^{25} = 1{,}5092$ (față de $n_D^{25} = 1{,}5095$ [3]).

Sinteza α-n-propilfenilacetonitrilului

Soluția de 17,6 g (0,1 moli) α-*n*-propilfenilacetamidă în 100 cm³ benzen anhidru se refluxează pe baie de apă la 80°C timp de 3 ore cu 18 g (0,15 moli) clorură de tionil. Se toarnă apoi amestecul de reacție în 100 cm³ apă rece, se alcalinizează cu KOH 50% și se extrage cu 3×100 cm³ benzen. Straturile benzenice reunite se spală cu apă pînă ce stratul apos devine neutru. Se usucă stratul organic pe $MgSO_4$ anhidru și, după îndepărtarea benzenului, se distilă în vid reziduul. Se obțin 14 g (88%) α-*n*-propilfenilacetonitril cu p.f. = 145°C/16 mm și $n_D^{25} = 1{,}5010$.

Analog au fost sintetizați și ceilalți alchilfenilacetonitrili în stare pură, ale căror constante fizice sînt indicate în tabela 1.

Sinteza fenilcianacetatului de etil

Condensarea fenilacetonitrilului cu carbonat de etil pentru obținerea fenilcianacetatului de etil s-a făcut anterior cu randament de 70%, folosind amidura de sodiu în eter anhidru [30] și cu randament de 55% utilizînd sodiul în eter ca agent de condensare.

Se adaugă în picături 232 g fenilacetonitril la o suspensie agitată de 100 g amidură de sodiu în 750 ml benzen anhidru și se refluxează 1,5 h. Apoi, cu ajutorul unei pîlnii, a cărei tijă ajunge sub nivelul lichidului din balon, se introduc 236 g carbonat de etil în porțiuni mici. Se refluxează amestecul de reacție încă 0,5 h și se descompune cu apă, apoi se acidulează cu HCl concentrat. Se separă stratul apos și se extrage cu 2×150 cm³ benzen. Straturile benzenice reunite se usucă pe $CaCl_2$, se îndepărtează benzenul și reziduul se distilă în vid. Se obțin 232 g fenilcianacetat de etil, care distilă la 147°C/11 mm. În balonul de distilare rămîne un reziduu cristalin, care, după recristalizare din alcool, are p.t. = 261°C. Acest reziduu nu este decît α,α′-diciano-α,α′-difenilacetona, rezultată în urma condensării a două molecule de fenilacetonitril cu o moleculă de cabonat de etil [29].

În literatura de specialitate, pentru această reacție este indicat ranadamentul de 30% în condițiile utilizării drept agent de condensare a amidurii de sodiu în benzen, de 50% cu sodiu în eter [30] și de 70% cu amidură de sodiu în eter anhidru [29, 30].

Metilarea fenilcianacetatului de etil s-a efectuat după indicațiile lui Delaby și colaboratorii [7], obținîndu-se metilfenilcianacetatul de etil, care distilă la 135—155°C/15 mm. Decarboxilarea acestuia cu KOH alcoolic a dus la un metilfenilacetonitril care distilă la 120—121°C și al cărui indice de refracție este $n_D^{25} = 1{,}5075$.

Bibliografie

1. Levine, R. și Fernelius, W. C. În: Chem. Revs., 1954, p. 513.
2. Meyer, V. În: Ann, **250**, 1889, p. 118.
3. Hauser, C. R. și Brasen, W. R. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 494.
4. Baldinger, L. H. și Nieuwland, J. A. În: J. Am. Chem. Soc. **55**, 1933, p. 2851.

5. Schwachhoffer, G. şi Chopin, J. În: Bull. Soc. Chim. France, 1962, p. 835.
6. Berçot-Vatteroni, M. În: Ann. chim. 1962, p. 303—337.
7. Delaby, R., Reynaud, R. şi Lilly, F. În: Bull. Soc. Chem. France, 1960, p. 864.
8. Delaby, R., Reynaud, R. şi Lilly, F. În: Bull. Soc. Chim. France, 1961, p. 2 067.
9. Kenion, W. C., Kaiser, E. M. şi Hauser, C. R. În: J. Org. Chem. **30**, 1965, p. 4 135.
10. Crawford, M. În: J. Am. Chem. Soc., **56**, 1934, p. 139.
11. McElvain, S. M. şi Stevens, C. L. În: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1947, p. 2 663.
12. Carlsson, A., Corrodi, H. şi Waldeck, B. În: Helv. **46**, 1963, p. 2 771.
13. Carlsson, A. şi Corrodi, H. În: Helv. **47**, 1964, p. 1 340—1 349.
14. Wideqvist, S. În: Svensk Kem. Tid., **55**, 1943, p. 129.
15. Adams, R., Harfenist, M. şi Loewe, S. În: J. Am. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 1 624.
16. Newman, M. S. şi Closson, R. D. În: J. Am. Chem. Soc., **66**, 1944, p. 1 553.
17. Roger, R. şi Neilson, D. G. În: J. Chem. Soc., 1960, p. 627.
18. Bonner, W. A. şi Greenlee, T. W. În: J. Am. Chem. Soc., **81**, nr. 12, 1959, p. 3 336.
19. Cram, D. J. şi McCarthy, J. E. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, nr. 22, 1954, p. 5 740.
20. Bodroux, F. şi Taboury, F. În: Bull. Soc. Chim. France, 7, 1910, p. 666.
21. Mndzhoian, A. L., Tatevosyan, G. T., Agbalyan, S. G. şi Bostandzhyan, R. K. În: Dokl. Akad. Nauk Armyan S. S. R., **28**, nr. 1, 1959, p. 11—26, cf. C.A. **54**, nr. 2, 1960, p. 1 412 c.
22. Huang. R. L., Kum-Tatt, Lee. În: J. Chem. Soc., 1954, p. 2 570.
23. Brodhag, A. şi Hauser, C. R. În: J. Am. Chem. Soc., **77**, nr. 11, 1955, p. 3 024.
24. Horner, L. şi Gueston, H. În: Ann. **652**, 1962, p. 99—107.
25. Hauser, C. R., Skell, P. S., Bright, R. D. şi Renfrow, W. B. În: J. Am. Chem. Soc., **69**, 1947, p. 589.
26. Cram, D. J. şi Haberfield, P. În: J. Am. Chem. Soc., **83**, nr. 10, 1961, p. 2 354.
27. Cocu, F. În: Rev. Chem., **17**, nr. 12, 1966, p. 740.
28. Borovička, M., Sedvy, Z., Jilek, J. O. şi Protiva, M. În: Chem. Listy, **49**, 1955, p. 231—242 sau Collection Czech. Chem. Commun, **20**, 1955, p. 437.
29. Nelson, W. L. şi Cretcher, L. H. În: J. Am. Chem. Soc., **50**, 1928, p. 2 758.
30. Chamberlain, J. S., Chap, J. J. şi Spandling, L. B. În: J. Am. Chem. Soc., **52**, 1935, p. 352.
31. *** Patent Hung. 148999, 1962, cf. C.A. **58**, P 10136, 1963.
32. Mislow, K. şi Hammermesh, C. H. În: J. Am. Chem. Soc. **77**, nr. 5, 1955, p. 1 590.
33. Overberger, C. G. şi Tanner, D. În: J. Am. Chem. Soc., **77**, nr. 1, 1955, p. 369.
34. Goerner, G. L. şi Holzschuh, A. A. În: J. Org. Chem., **23**, 1958, p. 1 346—1 349.
35. *** Patent Germ., 1038548, 1958, cf. C.A. **54**, 1960, p. 18 444b.

▲ ▲ ▲ ▲ ▲ ▲ ▲ ▲ ▲

Ştiri din întreprinderi

Cercetările întreprinse la fabrica de tananţi «Argeşul» din Piteşti au arătat că epuizatul de stejar conţine 17,2% pentozane şi deci se pretează la obţinerea furfurolului. Ca urmare, cu ajutorul staţiei-pilot s-a pus aici la punct procesul tehnologic de obţinere a furfurolului din epuizatul de stejar, care deschide perspectiva creşterii simţitoare a producţiei de furfurol din ţară.

O dată cu intrarea în funcţiune a secţiei de furfurol, la fabrica de la Piteşti se vor putea valorifica superior rezervele interne, realizîndu-se însemnate economii şi contribuind la creşterea productivităţii muncii cu circa 30%.

★

Noua uzină de cupru din cadrul Combinatului chimico-metalurgic din Baia Mare se dezvoltă în continuare. Aici a fost montată o instalaţie carusel pentru turnarea anozilor, necesari producţiei cuprului electrolitic.

★

La laboratorul uzinei «Transilvania» din Oradea s-a realizat cromat de bariu şi potasiu. Noul pigment, care are o acţiune complexă şi asigură metalului o protecţie de durată, va fi utilizat la protecţia anticorosivă a metalelor feroase şi, în special, a metalelor aflate în mediile din jurul fabricilor de acid sulfuric, din împrejurimile locurilor de ardere aparţinînd unităţilor siderurgice, gărilor etc.

★

La Uzina chimică-Valea Călugărească s-au aplicat o serie de măsuri tehnice avînd ca efect sporirea randamentului instalaţiilor. Una dintre aceste măsuri este modificarea procesului tehnologic în fazele de neutralizare şi uscare a tripolifosfatului de sodiu, produs utilizat pe scară tot mai largă la condiţionarea detergenţilor.

Ca urmare, capacitatea de producţie a instalaţiei a crescut cu 25%, iar timpul de funcţionare între două reparaţii a sporit simţitor. Aceasta înseamnă că se poate obţine o producţie suplimentară de peste 8 000 000 lei şi economii la preţul de cost.

★

Combinatul chimic-Borzeşti a început să livreze unităţilor agricole un nou insectofungicid. Este vorba de produsul F.B.-7, care permite simultan protejarea culturilor de grîu împotriva mălurii cît şi a seminţelor de insectele dăunătoare din sol. Pînă în prezent, seminţele se tratau împotriva mălurii cu Criptodin, iar protecţia faţă de insectele dăunătoare din sol era asigurată prin tratarea cu insecticide a întregii suprafeţe cultivate.

Folosirea produsului F.B.-7 permite reducerea de circa 5—6 ori a cheltuielilor de combatere a dăunătorilor din agricultură. Noul produs F.B.-7 este rezultatul colaborării dintre cercetătorii Combinatului chimic-Borzeşti şi Institutului de cereale şi plante tehnice din cadrul Consiliului Superior al Agriculturii.

★

Cercetătorii Institutului de cercetări chimice din Bucureşti şi ai Laboratorului central din cadrul Combinatului chimic-Borzeşti studiază două noi produse fitofarmaceutice.

Primul «Permidin» este un fungicid utilizat în viticultură pentru a înlocui zeama bordeleză, în pomicultură, la tratarea seminţelor şi la conservarea fructelor. Al doilea produs, «Pinetox», insecticid, este utilizat în combaterea dăunătorilor agriculturii, în zootehnie, în distrugerea unor insecte de casă, fiind şi un bun raticid. De remarcat că noul produs nu este toxic pentru albine.

Cercetări intense se efectuează şi pentru realizarea unor produse din grupa organofosforicelor. Este vorba de Fosfotox R — insecticid pentru combaterea dăunătorilor culturilor de cereale, legume, plante industriale, a insectelor din locuinţe şi depozite — şi Fosfotox-E — insecticid şi acaricid utilizat în combaterea acarienilor fitofagi în pomicultură, viticultură şi în tratamentele de iarnă ale seminţelor.

Din grupa produselor carbamice, se studiază un insecticid cu utilizări importante în combaterea dăunătorilor în pomicultură, silvicultură şi culturi furajere.

★

La Combinatul chimic din oraşul Victoria se construieşte o nouă fabrică de metanol. Prevăzută la o capacitate de 50 000 t anual, fabrica va fi dotată cu utilaje şi instalaţii care vor asigura o mecanizare şi automatizare complexe.

Metanolul produs aici prin metoda sintezei va cunoaşte o largă utilizare în industria chimică, la fabricarea formaldehidei, a sulfatului şi a clorurii de metil, precum şi în industria coloranţilor.

Lydia Vaicum şi Ana Ilişescu*

DEGRADAREA BIOLOGICĂ A DETERGENŢILOR ŞI METODOLOGIA DE DETERMINARE

În ultimele decenii, industria chimică organică a sintetizat o serie de produse larg utilizate ca bunuri de consum şi care înlocuiesc unele produse naturale similare. Dintre produsele petrochimice din această categorie fac parte şi detergenţii.

O statistică din anul 1961 [1] dă următoarea situaţie a consumului de detergenţi:

Franţa	330 000 t	(64% din consumul total de agenţi de spălare);
R.F.G.	378 000 t	(78% din consumul total de agenţi de spălare);
Anglia	322 000 t	(42% din consumul total de agenţi de spălare);
S.U.A.	1 582 000 t	(78% din consumul total de agenţi de spălare).
Italia	135 000 t	

În producţia mondială, ponderea aparţine detergenţilor anionici (70—93%); neionicii se fabrică între 7 şi 26%, iar cationicii în proporţie mică, pînă la 5%.

Folosirea substanţelor sintetice de spălare în proporţiile considerabile menţionate a atras de curînd atenţia asupra unui fenomen, de obicei trecut cu vederea de către industria producătoare, şi anume asupra impurificării rîurilor în care se deversează apele reziduale cu conţinut de detergenţi.

Efectele acestor impurificatori în apele naturale şi reziduale sînt multiple şi complexe şi se referă la: aspectul neplăcut al emisarului (apariţia spumelor), proprietăţile organo-leptice ale acestuia, distrugerea faunei şi florei apelor de suprafaţă, îngreunarea tratabilităţii apei potabile, scăderea eficienţei staţiilor de epurare a apelor reziduale [2].

Efectele nocive enumerate se resimt chiar la concentraţii mici de substanţă activă; de aceea, standardele de protecţie a apelor din diferite ţări limitează cantitatea de detergenţi admisă în apele de suprafaţă. În ţara noastră, limitele sînt de 1,2, respectiv 3 mg/l detergent anionactiv, în funcţie de categoria emisarului.

Concentraţiile mici permisibile în emisari au atras atenţia asupra necesităţii eliminării detergenţilor din apele reziduale înainte de a ajunge în rîu, printr-o epurare foarte avansată. Dacă pentru efluenţii industriali, metodele fizico-chimice, costisitoare reuşesc să elimine acest impurificator, pentru efluenţii apelor reziduale menajere practic nu se poate folosi în acest scop decît epurarea biologică.

Practica a arătat însă că nu toţi detergenţii sînt îndepărtaţi în staţiile de epurare biologică, deci nu toţi detergenţii sînt degradaţi de microorganismele existente în aceste instalaţii. Din această cauză şi datorită neplăcerilor mari produse de acest impurificator în apele naturale, în unele ţări consumatoare de detergenţi (R.F.G., S.U.A., Elveţia, Anglia) s-au elaborat sau sînt în curs de elaborare, legi privind folosirea pe piaţă numai a detergenţilor degradabili biologic.

Aprofundarea fenomenului de degradare biologică a substanţelor superficial-active, cunoaşterea etapelor intermediare de metabolizare de către bacterii a acestor substanţe, legătura dintre biodegradabilitate şi structura chimică a moleculei de detergent sînt obiective care au orientat un număr important de cercetări.

După literatură [3], biodegradabilitatea este susceptibilitatea substanţelor superficial-active faţă de procesele comune prin care materia organică din apele reziduale este descompusă datorită acţiunii bacteriene. Degradarea pînă la punctul în care se produce pierderea activităţii superficiale, îndepărtează proprietăţile de „detergent". Biodegradabilitatea nu se exprimă printr-o valoare absolută.

S-a admis ca limită inferioară a biodegradabilităţii detergenţilor dispariţia în proporţie de 80% a substanţei active analizate.

1. Relaţii între structura detergenţilor şi biodegradabilitatea lor

Mecanismul oxidării substanţelor organice în general (deci şi a detergenţilor) în procesul de biodegradare aerobă este următorul:

$$\text{substanţă organică} \xrightarrow[O_2]{\text{bacterii}} CO_2 + H_2O + \text{energie}, \text{ masă bacteriană nouă a nămolului activ}$$

din apa reziduală

În mod teoretic, substanţele organice ar trebui să urmeze această cale. Totuşi susceptibilitatea faţă

* Institutul de studii şi cercetări hidrotehnice. Secţia protecţia şi epurarea apelor.

de atacul bacterian este influențată de o serie de factori, ca: structura chimică, configurația sterică, greutatea moleculară etc., care pot modifica în sens negativ capacitatea de asimilare a bacteriilor.

Detergenții cei mai răspîndiți pe piața mondială (în proporție de 70—93%) aparțin sulfaților și sulfonaților alchilici și alchilarilici (detergenți anionici). Aceștia au format obiectul celor mai intensive cercetări în acest sens.

În cadrul acestei clase, degradabilitatea diferiților reprezentanți variază în limite foarte largi.

Inițial s-a considerat că gruparea sulfat sau sulfonat ar fi aceea care conferă proprietăți de degradabilitate diferită detergenților anionactivi. După aceste criterii, S a w y e r [4] arată că din grupa detergenților degradabili sau „moi" fac parte alchilsulfonații, iar din grupa detergenților greu degradabili sau „tari" — alchilarilsulfonații.

Cercetările ulterioare [5] au precizat că degradabilitatea nu este conferită de gruparea sulfat sau sulfonat ; există alchilsulfați rezistenți față de atacul bacterian și alchilarilsulfonați aproape total scindabili.

Cauza principală a deosebirilor de comportare este structura chimică a fiecărei molecule de detergent în parte.

În cazul de față, noțiunea de comportare deosebită se referă la posibilitatea asimilării detergenților de către microorganisme, la viteza de asimilare, la necesitatea unei perioade de adaptare a microorganismelor la detergentul dat ; de aceea se consideră necesară o detaliere a relațiilor dintre strctura chimică și comportarea fiecărui reprezentant din clasa detergenților aminoactivi.

1. *Alchilsulfații*

După datele din literatură, majoritatea alchilsulfaților (în concentrații obișnuite) sînt asimilați fără greutate de către bacterii.

Atacul biochimic se face la legătura între gruparea sulfat și radicalul alchilic, urmat de scindarea hidrolitică în bisulfat de sodiu și alcool gras [6, 7]; alcoolul este apoi degradat fără greutate, după reacția:

$$R\text{—O—}SO_3Na + HOH \rightarrow ROH + NaHSO_4.$$

Pentru stabilirea dependenței degradabilității de lungimea catenei s-au experimentat o serie de substanțe pure, ca: decilsulfat de sodiu ; dodecilsulfat de sodiu; tetradecilsulfat de sodiu; hexadecilsulfat de sodiu; octadecilsulfat de sodiu.

Cercetările au dus la concluzia că pînă la C_{12} degradabilitatea crește proporțional cu lungimea catenei; de la C_{12} la C_{18} degradabilitatea scade. În unitatea de timp, viteza de degradare este cu atît mai mare cu cît concentrația de alchilsulfat este mai mică ; cu creșterea concentrației, viteza de degradare scade pînă la oprirea activității biologice față de detergent.

Acest fapt este simptomatic pentru toți detergenții, deoarece cu creșterea cantității de substanță activă apare și o acțiune toxică ; concentrația-limită este diferită pentru fiecare detergent în parte.

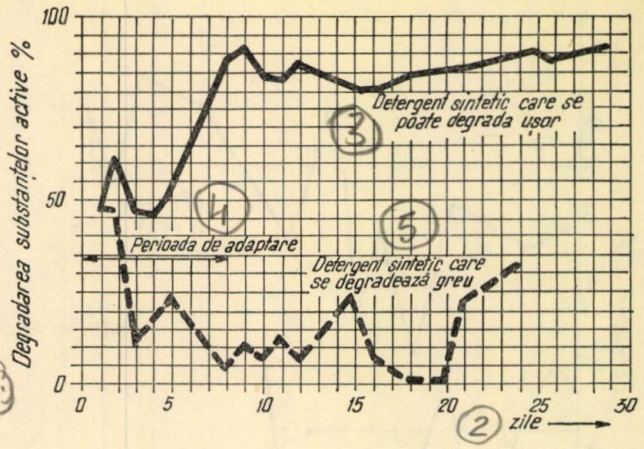


Fig. 1. Biodegradabilitatea detergenților prin metoda germană [14].

1. 2. Alchilsulfonații

În timp ce alchilsulfații au legătura C—O—S ușor scindată de enzimele hidrolitice de tipul sulfatazelor, alchilsulfonații posedă legătura C—S, mai greu de scindat. Aceasta cere un timp de adaptare deci produce o întîrziere a degradării față de alchilsulfații cu aceeași lungime de catenă. După trecerea perioadei de adaptare, valoarea biodegradabilității este aproximativ aceeași.

Totuși nu toți alchilsulfații sau alchilsulfonații sînt degradabili biologic ; există reprezentanți care, indiferent de lungimea catenei, sînt rezistenți la atacul microorganismelor. Cercetările lui H a m m e r t o n, efectuate pe alcoolii alchilici saturați, au evidențiat efectul catenelor ramificate.

Rezultatele degradabilității izomerilor alcoolului butilic, octilic și nonilic arată că la compușii cu același număr de atomi de carbon configurația ramificată duce la o întîrziere însemnată a degradării sau la rezistență față de oxidare.

Aceasta, în special, este de notat la alcoolul butilic terțiar comparat cu alcoolul *n*-butilic, la 2-etilhexanol comparat cu alcoolul *n*-octilic, la trimetilhexanol sau dimetilheptanol comparat cu alcoolul *n*-nonilic.

Experimentări ulterioare au confirmat faptul că în fenomenul de degradabilitate a detergenților de tip alchilsulfat sau sulfonat, liniaritatea catenei sau ramificarea ei joacă un rol esențial [8].

1.3. Alchilarilsulfonații (ABS)

Greutățile cele mai mari în stabilirea biodegradabilității detergenților anionactivi au fost întîmpinate în cazul detergentului de tip ABS.

Pornind de la constatarea că există numeroase bacterii care pot metaboliza componenții parțiali ai moleculelor de detergenții anionactivi de tip ABS, și anume: inelul benzenic, gruparea sulfonat, catena alchilică, s-a tras concluzia că există bacterii care pot metaboliza întreaga moleculă [9, 10]. Într-adevăr, s-au izolat 34 de microorganisme care au utilizat ABS ca singură sursă de carbon (*Alcaligenes*, *Pseudomonas*, Coli etc.).

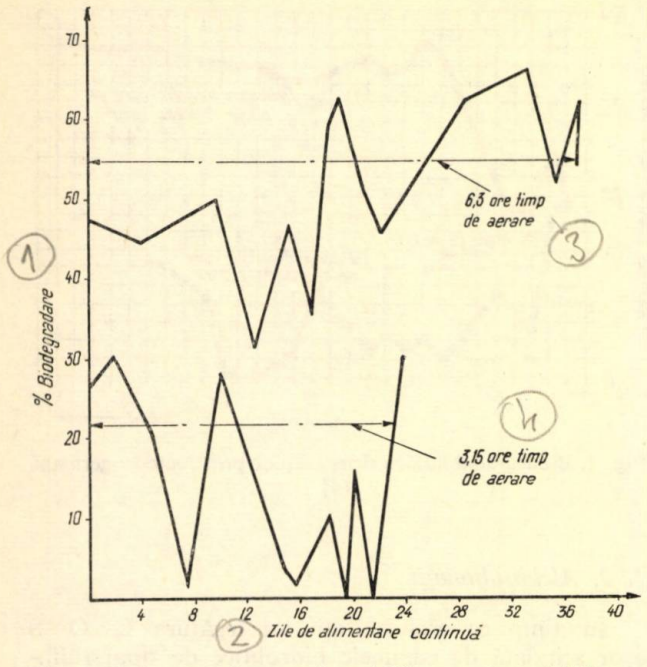


Fig. 2. Reducerea detergenților ABS greu degradabili prin metoda continuă, la diferiți timpi de aerare [18].

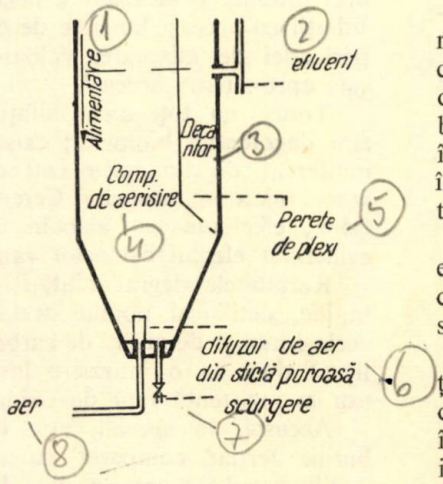


Fig. 3. Schema instalației de laborator folosită în cazul metodei nămolului activ alimentat cu apă sintetică (determinări de 3 zile).

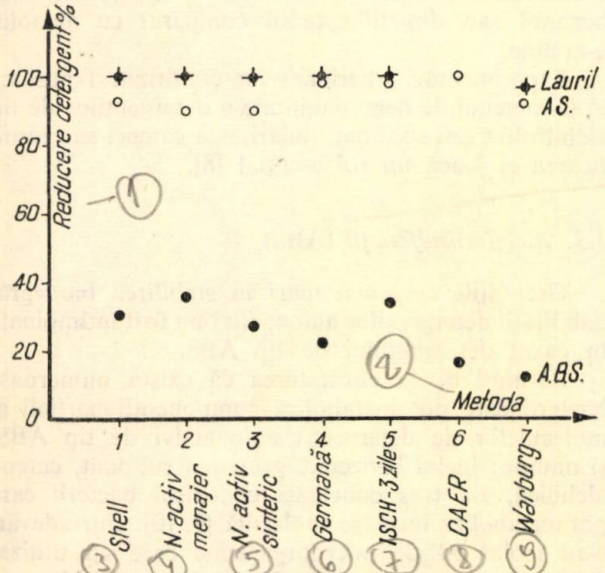


Fig. 4. Biodegradabilitatea detergenților comerciali AS și ABS și a laurilsulfatului de sodiu pur prin diferite metode.

Curînd s-a constatat că metabolizarea diferitelor tipuri de ABS este diferențiată în ceea ce privește viteza de asimilare și proporția de substanță degradată.

Cercetările amănunțite efectuate pe produse pure [11] pentru stabilirea mecanismului de degradare a moleculei ABS în ansamblul au arătat că factorul determinant în comportarea din punctul de vedere al biodegradării este configurația grupării alchil din moleculă ; dacă radicalul alchilic este format dintr-o catenă dreaptă, compusul este susceptibil de oxidare biochimică ; dacă radicalul alchil este ramificat, degradarea bacteriană va fi mult întîrziată sau compusul va fi rezistent la atacul microorganismelor.

1.3.1. ABS *cu catenă liniară* (LAS)

Determinarea produselor intermediare de degradare a detergenților ABS cu catenă liniară—LAS— (prin metoda spectroscopiei în infraroșu, cromatografiei gazoase, analogiei cu produși de desulfonare), cît și a produselor finale a permis stabilirea etapelor succesive de degradare a acestor compuși, și anume :

— atacul inițial oxidativ se face la unul dintre capetele catenei prin oxidarea metilului la carboxil ;

— odată atacul inițiat, catena este degradată rapid prin procesul de β — oxidare cunoscut, pînă ce se formează o grupare carboxil terminală la o distanță de 2 sau 3 atomi de carbon față de inelul benzenic. În această fază, procesul este oarecum încetinit, produsele intermediare dispărînd din sistem în mod treptat, ceea ce a permis izolarea și identificarea lor [12] ;

— acidul β sau γ-sulfofenil alcanoic astfel format este apoi atacat la celălalt capăt al catenei, după care urmează oxidarea inelului benzenic și a grupării sulfonat, deci oxidarea completă a moleculei.

Informații amănunțite asupra ultimelor stadii menționate de degradare nu se cunosc însă așa după cum toate organismele folosesc secvențele bioxidării în procesele vitale, tot așa ele scindează și degradează inelul benzenic prin deschiderea acestuia la un lanț hidrocarbonat nesaturat, oxidat apoi prin procesul de β — oxidare.

Gruparea sulfonat este și ea hidrolizată de către enzimele specifice, sulfataze la sulfatul anorganic corespunzător. Formarea sulfaților anorganici ca ultimă treaptă a degradării moleculei LAS poate indica asimilarea completă a acesteia.

În ceea ce privește influența lungimii catenei, a poziției fenilului sau a grupării sulfonat în molecula LAS, concluzia a fost că biodegradabilitatea crește cu creșterea lungimii catenei și cu creșterea distanței între gruparea sulfonat și capătul cel mai îndepărtat al catenei alchilice.

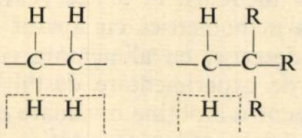
1.3.2. ABS *cu catenă ramificată*

Rezultate deosebite de cele ale LAS-ului se obțin în cazul biodegradabilității detergenților ABS cu catenă ramificată.

Lucrările [11] efectuate asupra biodegradabilității compușilor puri din această clasă au arătat că degradarea descrește cu creșterea gradului de rami-

ficare. Existența unui singur carbon terminal ramificat produce o oarecare întîrziere a asimilării. Blocarea ambelor capete ale catenei face însă ca metabolismul să fie atît de mult întîrziat încît practic nu mai poate fi considerat.

Explicația constă în faptul că oxidarea enzimatică a catenei se face prin dehidrogenarea concomitentă a doi atomi de hidrogen de la atomi de carbon vecini:



Carbonul cuaternar nu posedă un atom de hidrogen care să fie îndepărtat, așa încît metabolismul se oprește în acest punct.

Existența carbonului cuaternar în interiorul catenei oprește metabolizarea ulterioară.

2. Metode de determinare a biodegradabilității detergenților

Există o mulțime de metode bazate de fapt pe aceleași principii biologice și biochimice, dar cu condiții de lucru și cu parametri destul de variați.

Pînă în prezent nu s-a ajuns la recunoașterea unei metode pe plan oficial.

După condițiile în care se lucrează, tehnicile de lucru se pot împărți în:

— determinarea biodegradabilității în sistem închis ;

— determinarea biodegradabilității în sistem deschis [13].

2.3.1. Metode în sistem deschis

Metodele în sistem deschis se caracterizează printr-un aport continuu de aer fie introdus în mod artificial fie difuzat natural.

În cadrul diferitelor metode ale acestui sistem variază: mediul în care se dezvoltă microorganismele (apă de rîu sau de mediu sintetic), aportul de substanțe supuse degradării (continuu sau discontinuu), timpii de aerare.

Dintre diferitele variante ale metodelor de alimentare continuă iese în evidență metoda oficială germană [14] anexată la legea folosirii detergenților degradabili.

Metoda folosește sistemele de epurare cu nămol activ alimentat continuu cu un debit de 1 l/h și funcționare succesivă de 21 de zile, excluzînd perioada de adaptare, care diferă de la detergent la detergent.

Caracteristic acestei metode este faptul că nu se face o însămînțare prealabilă cu nămol activ, bacteriile crescînd și adaptîndu-se în soluția proprie. Se lucrează cu o concentrație de 20 mg/l substanță activă și un timp de aerare de 3 ore. Prin această metodă, un detergent este considerat biodegradabil dacă media aritmetică a reducerilor zilnice de detergent este de cel puțin 80% (fig. 1).

Literatura de specialitate constată că metoda standardizată germană se corelează bine cu instalațiile de tratare a apelor menajere, însă ea are dezavantajul deranjamentelor tehnice posibile, al faptului că necesită un timp lung de experimentare, ca și al cheltuielii mari de forță de muncă. De asemenea, valorile medii ale degradării sînt în general mai scăzute decît degradarea maximă posibilă. Experimentări cu detergent degradabil au arătat că timpul de staționare a acestuia în instalația germană este insuficient pentru ca substanța activă respectivă să fie asimilată în întregime de către microorganisme. De aceea, în instalațiile engleze și americane s-a adoptat un timp de aerare de 6 ore.

În S.U.A. se discută o propunere de metodă a societății „Californian Research Corporation" de a întrebuința substanțe marcate în cercetări de biodegradabilitate, și anume ABS cu ^{35}S. Gradul de degradare este dat de cantitățile de ^{35}S prezente în sulfatul de bariu precipitat din efluentul final.

Altă metodă [13] corelează degradarea detergentului cercetat cu efectul general de epurare a instalației respective, prin luarea în considerare a reducerii CBO_5 (consum biochimic de oxigen la cinci zile). Un raport, de exemplu, de:

$$\frac{\%\ \text{consum detergent}}{\%\ \text{reducere } CBO_5} = 1$$

arată că detergentul cercetat este degradat tot atît de repede și de bine ca oricare impuritate organică.

2.2. Metode în sistem închis

Metodele de determinare a biodegradabilității în sistem închis sînt mai puțin folosite, deoarece corespund mai puțin practicii de epurare a apelor reziduale. Totuși, datorită faptului că ele răspund întrebărilor puse despre capacitatea microorganismelor de a se adapta la diferitele substanțe superficial-active și de a le degrada, o serie de cercetători le-au aplicat cu succes.

Una dintre primele metode folosite în laborator pentru evaluarea biodegradabilității detergenților a fost aceea a urmăririi CBO_5.

Corelarea consumului de detergent cu consumul biochimic de oxigen în aceleași condiții de mediu și de însămînțare cu microorganisme a făcut ca acest test să fie recomandat spre oficializare a biodegrabilității detergenților de către comisia CAER [15].

Măsurarea biodegradabilității se face de asemenea prin consumul de oxigen, determinat manometric la aparatul Warburg (21, 26).

3. Metode experimentate și rezultate obținute

3.1. Metode de determinare

Problema unei metode de determinare a biodegradabilității detergenților s-a pus în mod stăruitor în ultima vreme și în țara noastră — țară producătoare de detergenți de tip ABS și AS — mai ales din două motive:

1) consumul intern de substanțe sintetice de spălare este în continuă creștere ;

2) printre calităţile detergenţilor, biodegradabilitatea lor intervine cu o pondere din ce în ce mai mare.

Faptul că diferite metode experimentate au fost discutate şi revăzute critic de o serie de cercetători a permis alegerea pentru experimentările noastre a acelora care să prezinte avantaje din punctul de vedere al timpului de lucru, al siguranţei de apreciere a rezultatelor şi al manipulării aparaturii necesare.

Pe baza argumentelor aduse de literatură s-a căutat alegerea metodelor reprezentative din cadrul fiecărei grupe. Cu metodele alese s-a determinat biodegradabilitatea a doi detergenţi anionactivi comerciali diferiţi (unul de tip AS, celălalt de tip ABS) şi a unui produs superficial-activ pur, cunoscut ca fiind degradabil 100% (laurilsulfat de sodiu BDH), pentru a putea compara între ele rezultatele obţinute.

Metoda analitică de determinare a detergentului (substanţei anionactive) a fost metoda cu albastru de metilen, standardizată în străinătate şi propusă spre standardizare şi la noi în ţară.

Din literatură reiese că analiza cu albastru de metilen este specifică pentru detergenţii anionactivi, răspunsul devenind negativ atunci cînd molecula de detergent s-a degradat suficient pentru a pierde proprietăţile tensioactive.

Pentru experimentări, autorii au folosit şase metode (din sistemele închis şi deschis) a căror descriere pe larg este dată în literatura de specialitate (se menţionează numai eventualele modificări aduse), şi anume:

1) metoda testului de rîu modificat (Shcll) [16] ;

2) metoda nămolului activ alimentat continuu cu apă menajeră [18] ;

3) metoda nămolului activ alimentat continuu cu apă sintetică (150 mg peptonă, 150 mg glucoză, 1 mg P din fosfat monosodic dizolvat într-un litru apă de robinet) ;

4) metoda-standard germană [14] ;

5) metoda incubării la 5 zile (CAER) [15] ;

6) metoda manometrică cu aparat Warburg [17].

Metodele descrise, cu alimentare continuă, necesită un timp de experimentare destul de îndelungat (20—40 zile) pentru a obţine o valoare medie a biodegradabilităţii detergenţilor cercetaţi.

Bazîndu-se pe faptul că, în diferitele modificări ale testului rîului, în primele 2—3 zile de experimentare se atinge în mod practic reducerea posibilă a detergentului şi că în zilele următoare această reducere creşte foarte puţin, autorii au experimentat detergenţi cu biodegradabilitate cunoscută printr-o metodă originală, I.S.C.H. (durata experimentărilor de 3 zile).

Metoda foloseşte sistemul de epurare cu nămol activ alimentat o singură dată şi aerat timp de 3 zile.

Instalaţia de laborator (fig. 3) este formată dintr-un bazin de aerare de plexiglas, cu volum util de 2 l, prevăzut cu decantor interior, în care se introduc 2—3 g nămol activ neadaptat la detergentul experimentat, alimentat în prealabil cu hrană sintetică. Înainte de experimentare se controlează microscopic biocenoza nămolului activ. Capacitatea de oxidare se determină prin reducerea consumului de permanganat.

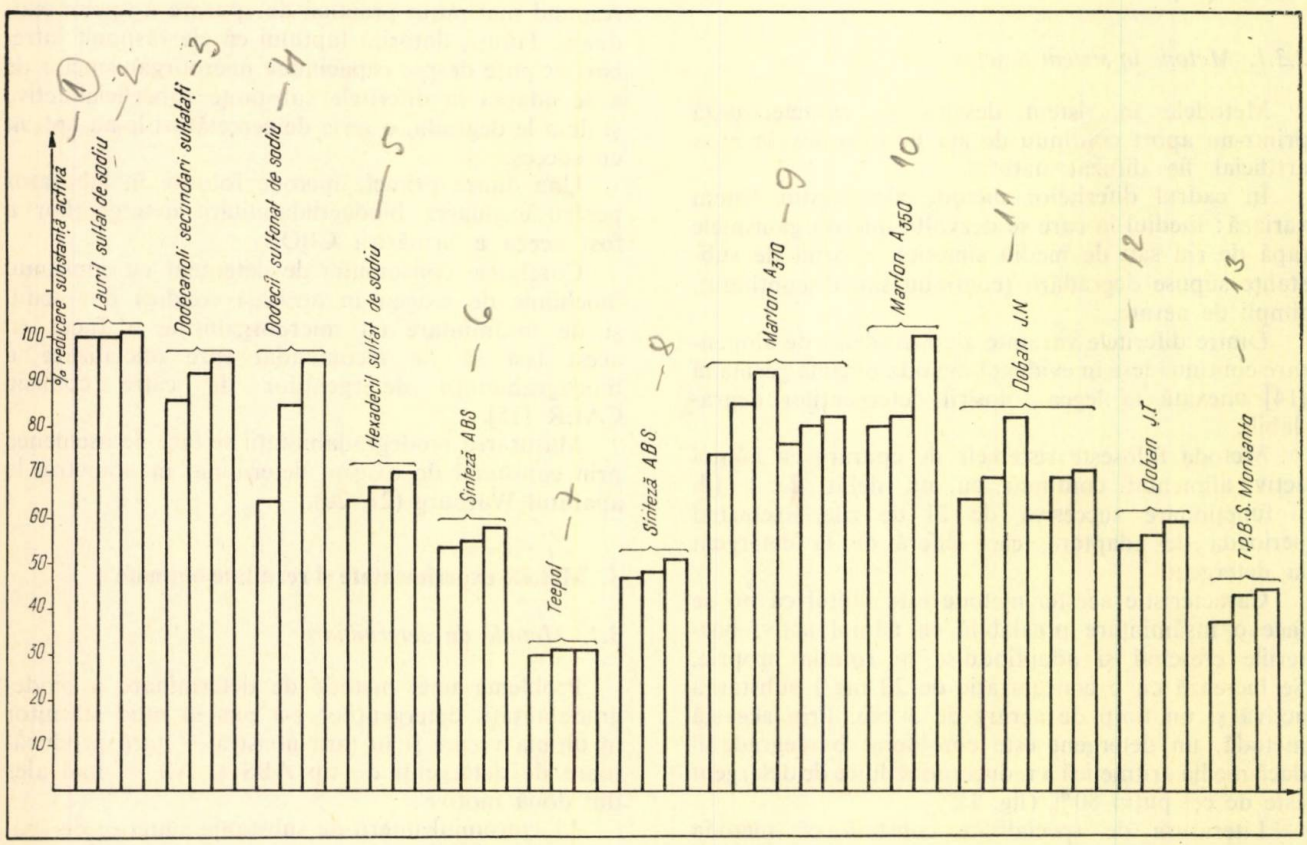


Fig. 5. Dinamica reducerii detergenţilor experimentaţi prin metoda ISCH (durata de experimentare 3 zile).

Apa de alimentare sintetică este formată, după prescripţiile germane, din:

20 mg/l substanţă activă (detergent);
148 mg/l peptonă;
104 mg/l extract de carne;
27 mg/l uree;
6 mg/l clorură de sodiu;
4 mg/l clorură de calciu;
2 mg/l sulfat de magneziu.

Se determină iniţial conţinutul de detergent şi consumul de $KMnO_4$. Amestecul se aerează timp de trei zile cu un debit astfel ales încît să existe un exces de oxigen dizolvat de 2—3 mg O_2/l.

La intervalele de 24 de ore se prelevează probe din amestec şi se determină conţinutul de detergent rămas, precum şi reducerea concomitentă a consumului de $KMnO_4$.

Datorită concentraţiei mari de nămol activ, precum şi faptului că se alimentează o singură dată în perioada de 3 zile, microorganismele folosesc la maximum capacitatea detergentului de a fi degradat. În acest fel se poate cunoaşte şi comportarea microorganismelor faţă de detergentul experimentat, în sensul adaptării la substanţele tensioactive care necesită o oarecare perioadă pentru ca atacul bacterian să poată fi iniţiat.

3.2. Rezultate obţinute

Biodegradabilitatea detergenţilor luaţi în considerare, şi anume laurilsulfatul de sodiu pur, un detergent AS comercial şi unul ABS comercial, s-a experimentat prin toate cele şapte metode menţionate. Durata testelor cu alimentare continuă a fost cuprinsă între 19 şi 37 de zile, pentru acelaşi detergent. În cazul testelor cu alimentare discontinuă şi al celor în sistem închis, s-au efectuat mai multe probe paralele.

Mediile statistice ale reducerilor procentuale zilnice de substanţă activă şi mediile reducerilor obţinute cu metodele discontinue sau în sistem închis sînt date în figura 4.

Rezultatele experimentărilor au dus la următoarele observaţii:

3.2.1. Toate metodele încercate au dat rezultate de biodegradabilitate similare pentru acelaşi detergent. Astfel, laurilsulfatul de sodiu se degradează prin toate metodele în sistem deschis în proporţie de 100%; prin metoda determinării consumului de oxigen cu aparatul Warburg, degrabilitatea este cu puţin mai mică, şi anume 95%.

Produsul comercial AS s-a degradat prin toate metodele în proporţie de 90—100%.

Produsul comercial ABS s-a degradat prin metodele în sistem deschis între 23 şi 36%.

Determinările noastre sînt în concordanţă cu rezultatele obţinute de alţi cercetători, care, experimentînd degradabilitatea unui acelaşi detergent prin metode diferite, au căpătat valori apropiate.

3.2.2. S-a constatat, de asemenea, că pentru detergentul ABS, a cărui degradabilitate nu a depăşit valoarea de 36% — deci este considerat nedegradabil — valorile obţinute în sistem închis au fost mai mici decît în sistem deschis, dar apropiate între ele (13—17%).

3.2.3. Valorile de biodegradabilitate obţinute pentru instalaţiile care lucrează cu nămol adaptat la detergentul respectiv, sînt de acelaşi ordin de mărime cu rezultatele obţinute pentru instalaţiile cu nămol activ neadaptat în prealabil. Şi acest aspect este confirmat de literatură.

3.2.4. În cazul detergentului ABS nedegradabil, metoda oficială germană dă valori mai mici de biodegradabilitate (23%) decît celelalte metode cu nămol activ cu alimentare continuă (29—36%), probabil din cauza timpului mai scurt de aerare (3 ore faţă de 6 ore).

Rezultatele degradărilor zilnice prin metodele cu alimentare continuă (oficială germană, cu apa reziduală menajeră sau cu apă reziduală sintetică) arată că pentru detergenţii degradabili (laurilsulfatul de sodiu, AS comercial) valorile oscilează puţin în jurul unei cifre medii ; în cazul detergentului greu degradabil ABS, valorile zilnice variază mult, fenomen constatat de literatură şi explicat prin procesulde adsorbţie.

3.2.5. Experimentările efectuate arătînd că oricare metodă poate fi întrebuinţată cu rezultate similare, s-au ales pentru determinarea biodegradabilităţii unor probe de detergenţi sintetizate în ţară şi în străinătate metodele care să dea informaţii necesare asupra comportării detergentului respectiv în instalaţii de epurare în timp cît mai scurt (determinări de 3 zile).

Rezultatele prezentate grafic în figura 5 aparţin cîtorva din sintezele de substanţe anionactive de tip AS şi ABS, de structură chimică cunoscută sau necunoscută, experimentate.

Pentru substanţele de tip AS cu formulă chimică cunoscută, valorile biodegradabilităţii obţinute prin metoda determinărilor de 3 zile au fost în concordanţă cu datele literaturii, care arată că:

— Alchilsulfaţii liniari sînt asimilaţi fără greutate de către microorganisme, adaptate sau neadaptate. Atacul biochimic se face la grupele sulfat, după care urmează o scindare enzimatică hidrolitică în bisulfat de sodiu şi alcool gras. Alcoolul este apoi degradat biochimic prin procesul obişnuit de β-oxidare (cazul dodecanolsulfatului de sodiu).

— În timp ce alchilsulfaţii au legătura C—O—S, care este uşor scindată de enzime hidrolitice de tipul sulfatazelor, alchilsulfonaţii au legătura C—S, care pentru scindare necesită probabil enzime adaptive. Acest lucru face ca alchilsulfonaţii să se degradeze ceva mai greu, în sensul necesităţii unui timp de adaptare, faţă de alchilsulfaţii cu aceeaşi lungime de catenă. După trecerea perioadei de adaptare, valoarea biodegradabilităţii este aproximativ aceeaşi. În cazul de faţă, aceasta este comportarea dodecilsulfonatului de sodiu.

— În aceleaşi condiţii de lucru, capacitatea detergentului de a fi oxidat scade cu creşterea lungimii catenei. Scăderea biodegradabilităţii cu creşterea greutăţii moleculare este explicată prin scăderea solubi-

lității detergentului respectiv. Comportarea hexadecilsulfonatului de sodiu cu randament de degradare sub limita admisibilă pentru detergenții degradabili poate fi explicată, așa după cum s-a arătat, prin lungimea catenei sau se poate datora unor izomeri ramificați existenți în produs.

Pentru detergenții străini experimentați, situația a fost următoarea:

— detergenții de tip Marlon sînt degradabili prin adaptare ;

— detergenții de tip Dobane JN sînt degradabili prin adaptare ;

— detergenții de tip Dobane JT nu sînt degradabili, deși prezintă valori mai ridicate de reducere decît alte produse ;

— TPBS (tetrapropilenbenzensulfonat de sodiu) nu este biodegradabil.

Rezultatele corespund datelor din literatura de specialitate.

O serie de sinteze tip ABS au fost degradate în mică măsură de către microorganismele nămolului activ. Datorită faptului că la aceste sinteze experimentate nu s-a putut cunoaște structura chimică (numărul de atomi de carbon al catenei laterale, numărul de ramificație al acestei catene etc.), nu s-au putut face interpretările în raport cu biodegradabilitatea obținută.

4. Concluzii

În urma rezultatelor obținute prin diversele metode, pentru un număr mare de detergenți încercați, și pe baza datelor din literatură, s-au putut trage concluzii pentru propunerea metodelor care să stabilească gradul de degradare al detergenților comerciali.

După experimentările noastre, oricare dintre metodele expuse poate fi propusă pentru oficializare. Alegerea în acest scop se face în funcție de condițiile de timp de experimentare, de similitudinea de funcționare cu instalațiile industriale și de posibilitățile de dotare a diferitelor laboratoare din țară. Pe această bază se propun două metode, și anume:

a) Metoda nămolului activ alimentat cu apă sintetică (durată de experimentare 3 zile) ca metodă rapidă și informativă a comportării detergenților în instalațiile de epurare.

b) Metoda oficială germană modificată, ca metodă capabilă să dea o exprimare cifrică a biodegradabilității, în urma determinărilor zilnice timp de cîteva săptămîni.

4.1. Metoda nămolului activ alimentat cu apă sintetică (cu durata determinărilor de 3 zile) dă valori nete pentru detergenții degradabili peste 80% și nedegradabili sub 50%. Are avantajul că:

— în timp foarte scurt dă rezultate comparabile cu ale altor metode ;

— tehnica de lucru este ușoară și accesibilă oricărui laborator ;

— rezultatele obținute sînt reproductibile;

— se evită erorile variațiilor de compoziție a apelor orășenești ;

— interpretarea rezultatelor nu dă naștere la confuzii.

Este necesar ca la începerea experimentărilor să existe un stoc de nămol activ ; în mod normal acesta se formează în 10 zile.

4.2. Dacă metoda informativă menționată dă reduceri destul de ridicate, dar nu suficiente pentru ca substanța cercetată să fie considerată biodegradabilă, este necesar să se experimenteze în continuare detergentul respectiv printr-o metodă care să dea rezultate pe o perioadă îndelungată. Pentru aceste cazuri se recomandă metoda oficială germană modificată.

În afară de faptul că fiind o metodă cu alimentare continuă, este un model al instalației de epurare a apelor reziduale menajere, metoda mai prezintă și avantajul că însămînțarea cu nămol activ se face spontan în soluția proprie. Aceasta permite aclimatizarea microorganismelor la detergentul cercetat. Se propune o modificare a parametrilor instalației, și anume mărirea timpului de aerare. Metoda oficială germană (R.F.G.) are un timp de aerare de 3 ore ; se propune modificarea timpului de aerare la 6 ore, timp corespunzător unor stații de epurare a apelor reziduale menajere de încărcare medie.

Bibliografie

1. De Fraja Frangipani, E. Aspetti igienico-sanitari del problema dei detergenti sintetici. În: La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse, nr. 10, oct. 1964.
2. Vaicum, L. și Ilișescu, A. Efectele detergenților în apele de suprafață și problema biodegradabilității acestor impurificatori. În: Hidrotehnica, gospodărirea apelor, meteorologia, **II**, nr. 3, 1966.
3. Weaver, P. J. și Coughlin, F. J. Measurement of Biodegradability. În: The Journal of the American Oil Chemists'-Soc., **41**, nr. 11, 1964.
4. Sawyer, C. Effects of synthetic Detergents on Sewage Treatment Processes. În: Sewage and Industrial Wastes, **30**, nr. 6, 1958.
5. Hammerton, C. Observation on the Decay of Synthetic Anionic Detergents in Natural Waters. În: Journal of Applied Chemistry, nr. 9—12, 1955.
6. Sawyer, C. Bogan, R. și Simpson, J. Biochemical Behaviour of Synthetic Detergents. În: Industrial Engineering Chemistry, nr. 2, 1956.
7. Winter, W. Der biochemische Abbau von Detergenzien bei der Abwasserreinigung. În: Wasserwirtschaft — Wassertechnik, nr. 6, 1962.
8. Sweeney, W. A. și Foote, J. K., A Rapid Accurate Test for Surfactant Aerobic Biodegradability. În: Journal of Water Pollution Control Federation, **36**, nr. 1, 1964.
9. McKinney, R. și Symons, J. M. Bacterial Degradation of ABS. În: Sewage and Industrial Wastes, **31**, nr. 4—6, 1959.
10. Ludzack, F. și Ettinger, M. Chemical Structure Resistant to Aerobic Biochemical Stabilization. În: Journal Water Pollution Control Federation, **32**, nr. 11, 1960.
11. Swisher, R. D. Biodegradation of ABS in Relation to Chemical Structure. În: Journal Water Pollution Control Federation, nr. 7, 1963. Transied Intermediates in the Biodegradation of Straight Chain ABS. În: Journal Water Pollution Control Federation, nr. 12, 1963. LAS Major Development in Detergents. În: Chemical Engineering Progress **60**, nr. 12, 1964.
12. Huddleston, R. L. și Allred, R. C. Evaluation of Detergent Degradation Using Activated Sludge. În: The Journal of the American Oil Chemists' Society, **41**, nr. 11, 1964.
13. Heinz, H. și Fischer, W. K. Methoden zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Detergenzien. Prinzip und Diskussion benutzter und neu vorgeschlagener Verfahren. În: Fette, Seifen, Anstrichmittel, **66**, nr. 9, 1964.
14. * * * Determinarea gradului de degradare a detergenților sintetici prin metodele folosite în Germania. În: Chemical Engineering News., **41**, nr. 7, 1963.
15. * * * Determinarea detergenților sintetici anionici neoxidabili biologic. Raport cu privire la unificarea metodelor și mijloacelor tehnice de studiere a calității apelor. (Cap. I — Metode de analiză chimică a apei), Moscova, 1965.
16. Bortslap, C. și Kooijman, P. A study of the Biodegradation of Anionic Synthetic Detergents. A New Laboratory Test. In: The Journal of the American Oil Chemists Society, **40**, nr. 2, 1963.
17. Offhaus, K. BSB Untersuchungen an Detergentien. Münchner Beiträge zur Abwässer-Fischerei und Flussbiologie. Band **9**, Verlag R. Oldenburg, München, 1962.
18. Eldib, J. Testing. Biodegradability of Detergents. Soap and Chemical Specialities, nr. 6, 1963.

Gr. O. Socolescu*

PROCEDEE DE PRELUCRARE A MINEREURILOR SILICIOASE DE MANGAN

Manganul și aliajele sale au devenit elemente indispensabile ale metalurgiei moderne.

Marea lui afinitate pentru oxigen și sulf și proprietatea de a forma oxizi care trec imediat în zgură fac ca manganul să fie un purificator valoros al produselor siderurgice. Cînd manganul devine component al unui aliaj, el ameliorează proprietățile tehnologice ale fierului sau metalului cu care este aliat.

Pentru fiecare tonă de oțel sînt necesare circa 6 kg mangan, din care jumătate trec în zgură, iar restul se aliază.

Produsele manganifere folosite în siderurgie sînt aliaje, săruri și mangan metal.

Aliajele se obțin în furnalul înalt sau în cuptorul electric, din minereuri, iar manganul metal se obține prin reducerea aluminotermică a oxidului de mangan sintetic sau prin electroliza soluțiilor de sulfat de mangan.

Fabricarea acestor produse se face aproape exclusiv din mineralele ce conțin manganul sub formă de oxizi sau hidroxizi. Condițiile impuse concentratelor de Mn, sînt următoarele:

Mn 42% minimum; Fe 10% maximum; SiO_2 8% maximum; P 0,15% maximum.

Concentratele se refuză în cazul depășirii anumitor limite.

Folosirea unor materii prime de calitate cît mai bună la fabricarea manganului și a aliajelor sale este justificată în special de necesitatea de a se obține un produs care să corespundă cerințelor, avîndu-se în vedere și economicitatea.

Astfel, deoarece manganul are o mare capacitate de solubilizare a elementelor cu care vine în contact, la temperatura ridicată la care se prelucrează, el preia elementele aflate în materia primă, în combustibil, în substanța reducătoare, în adaosuri și în pereții utilajelor folosite.

Conținutul ridicat în siliciu al unui minereu, prelucrat pirometalurgic, duce la o producție ridicată de zgură, care prin încorporare cu mangan face bilanțul operației deficitar, prin pierderea mare de mangan și prin consumul ridicat de combustibil.

În cazul fabricării feromanganului, materia primă nu trebuie să conțină mai mult de o,15% fosfor, pentru că acesta trece integral în produs, și, cum produsul este ca pondere jumătate din greutatea șarjei inițiale, procentul de fosfor conținut se dublează. Un feromangan cu conținut de fosfor ridicat nu poate fi întrebuințat.

De asemenea, pentru calitatea produselor, prezența în materia primă a Pb, Cu, As și Zn este dăunătoare.

Conținutul în cenușă al cocsului folosit este de mare importanță pentru bilanțul operației, pentru că favorizează creșterea cantității de zgură și, cu aceasta, pierderile de mangan.

În cazul fabricării feromanganului în cuptor electric, pierderile de mangan sînt de 15% în aerosoli și de 15% în zgură, deoarece manganul are o tensiune de vapori foarte ridicată, care crește rapid cu temperatura. Dacă materia primă folosită conține mult steril, produsul este scump și necorespunzător.

Același pericol de vaporizare a manganului împiedică afinarea feromanganului cu conținut ridicat în carbon. Din aceleași considerente, fabricarea aluminotermică a manganului pretinde un oxid de mangan și un aluminiu de puritate avansată.

În cazul fabricării electrolitice a manganului, puritatea electroliților este o condiție esențială. Pregătirea acestor electroliți este o problemă strîns legată de calitatea materiilor prime folosite.

Mineralele de mangan de bună calitate nu sînt distribuite uniform pe scoarța pămîntului și de aceea s-a urmărit fie obținerea de minereuri ameliorate prin preparare, fie producerea de mangan din minerale mediocre de care se dispune.

Au apărut, în consecință, diferite procedee, mai ales chimice, care produc săruri de mangan, din minerale, sau deșeuri metalurgice conținînd acest element.

Procedeul descris în cele ce urmează este rezultatul cercetărilor care au avut ca scop obținerea de mangan sub formă de produs necesar siderurgiei românești,

* Institutul de cercetări chimice, București

folosind unele zăcăminte de minerale manganifere indigene ce păreau greu prelucrabile.

Procedeul aplicat pentru extragerea manganului se pretează pentru minereuri sărace, în care cea mai mare parte din minerale sînt silicioase, şi care nu pot fi îmbogăţite prin metodele de preparare obişnuite. Acest procedeu face parte dintr-o familie de procedee care produc materii prime pentru fabricarea magneziului, aluminiului, germaniului, fierului etc., din produse manganifere a căror valorificare după metodele clasice este dificilă sau neeconomică. Aceste procedee derivă dintr-un procedeu metalurgic elaborat acum 15 ani* care permite valorificarea economică a piritelor complexe, folosind o cale chimică, şi anume prăjirea sulfurantă a mineralelor, pentru a le face solubile în acid sulfuric.

Prin prăjire sulfurantă se înţelege încălzirea indirectă, în absenţa aerului şi în atmosferă de sulf, a unor minerale sau subproduse metalurgice, care are ca rezultat sulfurarea metalelor conţinute. Temperatura de prăjire trebuie să depăşească negreşit temperatura de vaporizare a sulfului, iar afinitatea chimică normală pentru sulf a metalului care se sulfurează, măsurată prin potenţialul termodinamic izobar, să aibă valoare negativă. Sub acţiunea căldurii, 1 atom de S (S labil) din molecula de pirită aflată în şarjă se vaporizează şi atacă unele elemente din mineralele şarjei, transformîndu-le în sulfuri. Sulfurarea se poate face şi cu vapori de sulf, care se introduc în sistem ca atare, în majoritatea cazurilor însă s-a folosit ca generator de sulf pirita introdusă în şarjă.

Disocierea survine în momentul cînd energia legăturii chimice dintre atomii ce compun pirita este depăşită de energia cinetică a oscilaţiilor acestor atomi, provocată de ridicarea temperaturii sistemului ; este un proces endotermic, şi din această cauză nu poate avea loc decît pe baza unui aport de căldură din afara sistemului.

Această disociere a piritei a fost punctul de plecare a elaborării procedeului de valorificare a piritei, din care a derivat întreaga familie de procedee, printre care şi extragerea manganului din minerale silicioase.

Procesul de disociere a piritei cu formarea de S elementar este un proces reversibil.

În momentul cînd încetează acţiunea căldurii şi temperatura începe să scadă, sulfura inferioară, pyrotina, devine metastabilă, cu tendinţa de a reface sulfura superioară fie prin separarea metalului (mai puţin frecvent), fie prin recuperarea sulfului liber aflat în sistem în imediată vecinătate.

Refacerea piritei trebuie negreşit împiedicată, deoarece rostul disocierii este obţinerea pyrotinei, care, spre deosebire de pirită, este solubilă în soluţie de acid sulfuric. Prin dizolvarea pyrotinei în acid sulfuric, are loc reacţia:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S;$$

fierul trece în soluţie, ca sulfat de fier, iar sulful în gaz, ca hidrogen sulfurat.

Pentru a evita refacerea piritei deja disociate, s-a folosit, înăuntrul sistemului, un curent de gaz metan în contrasens cu mişcarea şarjei, asigurîndu-se în acelaşi timp căderea şarjei la temperatură maximă direct în soluţia de acid sulfuric.

Gazul în contracurent întîlneşte şarja în mişcare în jurul căreia este o atmosferă de vapori de sulf, spală aceşti vapori şi îi împinge afară din sistem, prin deschiderile prevăzute în acest scop.

Deci dizolvarea completă a fierului este asigurată dacă se respectă cu stricteţe funcţionarea contracurentului şi căderea directă a şarjei calde în soluţia de acid sulfuric.

Aplicînd o prăjire sulfurantă în curent de gaz şi o leşiere în soluţie de acid sulfuric, după normele procedeului expus asupra unei pirite pure, este cert că substanţa solidă se va dizolva, obţinîndu-se o soluţie de sulfat de fier şi hidrogen sulfurat. Pirita, chiar flotată, nu este însă o substanţă pură. Ea conţine o oarecare cantitate de gangă — de obicei silice (SiO_2) — şi pentru că este în general rezultatul răcirii şi al cristalizării unor soluţii hidrotermale — care în drumul lor de ridicare către suprafaţă au dizolvat nu numai fier, ci şi alte elemente întîlnite — are un conţinut complex de metale*. De aceea, alături de cristalele de sulfură de fier, şi deseori chiar în aceste cristale, se află Au, Ag, Cu, Ni, Co, Zn, Te, Se, As, Pb, Bi, Sn etc.

De aceea, în urma prăjirii sulfurante şi a leşierii piritelor, rămîne un reziduu solid, care prin filtrare se separă de soluţie.

În gazele volatile, eliminate din sistem în timpul prăjirii sulfurante, pe lîngă sulf labil au fost evacuate şi captate şi sulfurile de As, Sb, Ge şi puţin Pb.

În soluţia de sulfat de fier, trecută prin filtru, se află şi sulfaţi de Zn, Ni, Co, Al, Mg.

Reziduul rămas pe filtru conţine $PbSO_4$, CuS Au, Ag_2S.

Deci rezultă că, printr-o prăjire sulfurantă, leşiere cu acid sulfuric şi filtrare, se reuşeşte separarea în trei grupuri dinstincte a elementelor aflate într-o pirită complexă. Prelucrarea acestor trei grupuri pentru obţinerea elementelor respective se poate face cu uşurinţă şi economic, alegînd din procedeele clasice pe cele ce se adaptează mai bine condiţiilor specifice ale substanţelor.

Acesta este procedeul de valorificare a piritelor complexe.

În timpul încercărilor efectuate cu diverse pirite şi cu subproduse metalurgice, s-a apreciat obţinerea de sulf nativ în sistem în timpul procesului tehnologic, sulf care posedă o mare putere reactivă, deoarece, dispunîndu-se de un nivel de energie, poate fi folosit avantajos în anumite scopuri. De asemenea, s-a observat că zgurele de la reducerea zincului, care conţineau feriţi de zinc şi silicaţi de fier, puteau produce cu uşurinţă sulfaţi de fier şi de zinc dacă erau prăjite sulfurant şi apoi leşiate conform procedeului. Pe bază de analiză s-a stabilit că în urma prăjirii sulfurante toate substanţele ce conţin metale sub formă de oxizi, sulfaţi, carbonaţi sau silicaţi au fost transformate în sulfuri — monosulfuri.

Pe baza acestei constatări au fost preparate şarje mixte, în care s-au amestecat sulfuri complexe (pirite)

* Gr. Socolescu. Buletinul ştiinţific, secţia ştiinţe, Acad. Rom., IV, nr. 3—4, 1952.

* M. Socolescu. Mineralizaţia Carpaţilor orientali. În: Revista Minelor, *III*, 1962.

cu silicaţi de mangan şi fier, cu cenuşi de pirită, cu silicaţi de fier, cu serpentine alterate, cu argile refractare.

S-a făcut în prealabil un calcul stoichiometric pentru ca sulful labil eliberat de pirita încorporată în şarje să fie suficient pentru transformarea integrală în sulfură a metalelor din combinaţiile în care se aflau.

Între metalele din combinaţii şi sulful labil, sulf aflat în stare de gaz la 750°C, au avut loc reacţii de înlocuire. Schimbul a putut fi direct, dar este mai probabil ca reacţiile să fi fost mult mai complexe pentru că în timpul încălzirii şarjei au fost în prezenţă, sub formă de gaze, CH_4, H_2 şi sub formă solidă C, obţinut ca şi H_2 din disocierea termică a metanului.

Complexitatea reacţiilor este dovedită şi de faptul că, deşi din calculele termodinamice, sulfurarea manganului aflat în stare de oxid nu are energia liberă negativă la 750°C (1 023°K), totuşi reacţia de sulfurare a avut loc.

Valorile potenţiale termodinamice* pentru sulfurarea $MnSiO_3$, MnO şi $MnCO_3$ sînt:

$$4MnSiO_3 + 3S_2 = 4MnS + 4SiO_2 + 2SO_2$$

$$\Delta G = -184\,669 + 3{,}89\ T.\ \text{In}\ T + 6{,}6.10^{-3}T^2 - 10{,}275.10^5 T^{-1} - 197{,}723T$$

$$2MnSIO_3 + S_2 = 2MnS + 2SiO_2 + O_2 \qquad (1)$$

$$\Delta G = -130\,600 + 1{,}82\ T\ \text{In}\ T + 0{,}75.10^{-3}T^2 - 5{,}96.\ 10^5 T^{-1} - 109{,}916\ T$$

$$2MnCO_3 + S_2 = 2MnS + 2CO_2 + O_2 \qquad (2)$$

$$\Delta G = 143{,}094 + 1{,}13\ T\,\text{In}\ T + 4\,054.10^{-3}T^2 - 2{,}1910^5 T^{-1} - 105{,}6034\ T$$

$$4MnCO_3 + 3S_2 = 4MnS + 4CO_2 + 2SO_2 \qquad (3)$$

$$\Delta G = 144\,707 + 1{,}45\ T\ \text{In}\ T + 9{,}438.10^{-3}T^2 - \frac{5{,}47}{2}10^5 T^{-1} - 169{,}658\ T$$

$$2MnO + S_2 = 2MnS + O_2 \qquad (4)$$

$$\Delta G = 86{,}127 - \frac{0{,}83}{2}10^5 T^{-1} - 3{,}157\ T$$

$$4MnO + 3S_2 = 4MnS + 2SO_2 \qquad (5)$$

$$\Delta G = 23\,645 - 0{,}71\ \text{In}\ T - 0{,}8.10^{-3}T^2 + \frac{0{,}57}{2}10^5 T^{-1} + 33{,}274\ T \qquad (6)$$

Din analizarea calculelor se constată că sulfurarea manganului la temperatura de desfăşurare a procesului poate avea loc numai în cazul reacţiilor (1), (2) şi (4). Reacţiile (3), (5) şi (6) avînd energie liberă pozitivă vor avea loc de la dreapta la stînga adică înlocuirea cu sulf a elementului cu care este combinat manganul nu are loc.

Probabil că oxizii de mangan au fost iniţial reduşi la metal de H_2 şi C, iar sulful s-a combinat cu metalul ulterior.

Ca rezultat al prăjirii sulfurante se obţine deci o şarjă în care mai toate metalele sînt sulfuri.

---

* V. Ienciu. Studii şi calcule termodinamice privind sulfurile metalice. Comunicare 1964.

Potenţialele termodinamice izobare pentru cele mai importante din aceste sulfuri sînt:

$MnS = Mn + 1/2\ S_2$

$\Delta G = 64\,000 - 15{,}32\ T$ intervalul 298—1 000°K

$2FeS = 2\,Fe + S_2$

$\Delta G = 71\,820 - 25{,}12\ T$ intervalul 412—1 179°K

$PbS = Pb + 1/2\ S_2$

$\Delta G = 75\,160 - 38{,}25\ T$ intervalul 600—1 300°K

$ZnS = Zn + 1/2\ S$

$\Delta G = 94{,}970 + 8{,}05\ T\ \text{lg}\ T - 7\,192$ intervalul 1 200—1 800°K

$Cu_2S = 2Cu + 1/2\ S_2$

$\Delta G = 34\,150 + 6{,}22\ T\ \text{lg}\ T - 28{,}740\ T$ intervalul 623—1 360°K

În urma calculării valorilor lui ΔG la 1 000°K, se constată că majoritatea sulfurilor metalice au o tensiune de disociere foarte mică la această temperatură, fapt care justifică marea stabilitate a sulfurilor inferioare.

S-a observat că în timpul prăjirii transformarea principală a suferit-o pirita, care s-a disociat şi a eliberat sulful labil, care a legat apoi, prin înlocuire, metalele aduse special în sistem pentru sulfurare.

În ceea ce priveşte pirita, valoarea potenţialului termodinamic izobar ΔG pentru reacţia de disociere:

$$2(FeS_2) = 2FeS + S_2$$

este:

$\Delta G = 86\,700 - 90\ T$ pentru intervalul 600—1 300°K,

de unde se poate calcula temperatura teoretică la care este posibilă disocierea piritei:

$\Delta G = 86\,700 - 90 \times 1\,023 = -5\,370$ pentru $T = 1\,023$°K = 750°C.

În şarjă, în afară de pirită s-au mai găsit iniţial şi alte sulfuri metalice, care au suferit şi ele modificări.

Sulfura de zinc (ZnS) în prezenţa CH_4 sau a H_2 este stabilă între 700 şi 900°C. Prin încălzire îndelungată la 1 200°C se evaporă integral, fără a se topi.

Blenda este foarte puţin solubilă în apă şi alcalii şi puţin solubilă în acid sulfuric diluat. După prăjirea sulfurantă, blenda devine complet solubilă în soluţie de acid sulfuric.

Sulfura cuproasă (Cu_2S), în prezenţa hidrogenului, reacţionează încă de la 600°C după relaţia:

$$Cu_2S + H_2 \rightleftharpoons Cu + H_2S$$

Sulfura de plumb (PbS) este foarte stabilă. Ea are tensiune de vapori apreciabilă. La 850°C, această tensiune este de 2 mm Hg (27 mm H_2O).

Sulfura de arsen poate fi sub două forme: As_2S_2 şi As_2S_3. S-a constatat că As_2S_3 sublimează fără a se disocia. As_2S_2 se disociază sub acţiunea căldurii. As_2S_2 încălzită în atmosferă de hidrogen se descompune la circa 300°C după relaţia:

$$As_2S_2 + 2H_2 = 2As + 2H_2S$$

As_2S_3 se topește la 310°C fierbe la 706°C și este mai stabilă decît As_2S_2.

În consecință, la temperatura de desfășurare a procesului de prăjire sulfurantă, As este complet eliminat din șarjă, ceea ce prezintă importanță pentru fierul conținut.

Sulfura de stibiu (Sb_2S_3) se topește la circa 550°C și începe să se volatilizeze la 650°C.

Sulfura de mangan (MnS). Sulful se combină direct cu manganul, afinitatea acestuia pentru sulf fiind mai mare decît a fierului.

Sulfura de mangan încălzită în aer arde, iar vaporii de apă o descompun.

Operația care urmează prăjirii sulfurante este leșierea materialului prăjit în soluție de acid sulfuric. Asupra acestei operații cît și a celor care urmează, operații curente în tehnica industrială, nu este necesară o discuție teoretică.

Exemplu de realizare a prelucrării minereurilor silicioase de mangan

Se alcătuiește o șarjă din:

a) Minereu silicios de mangan care poate cuprinde și carbonați sau oxizi ai acestuia 32%

— Analiza acestui minereu:

Mn= 20,14%; Fe = 16,55%; SiO_2 = 23,16%.

b) Pirită flotă 65%

Analiza acesteia:

Fe = 42% ; S = 50% ; As = 0,57% ; SiO_2 = = 3,25% + cantități mici de Zn, Co, Cr, Al, Cu, Mg etc.

c) Cărbune praf 3%

Toate componentele amestecului au fost măcinate la —0,1 mm și omogenizate.

Materialul se introduce într-un cuptor de o construcție anumită, cu încălzire indirectă, prin care circulă un curent de gaz metan (20 m^3/t șarjă).

Gazele din sistem au poziții anumite de ieșire și sînt conduse la condensare, pentru captarea volatilelor și a sulfului conținut.

Temperatura din cuptor: circa 750°C.

Timpul de trecere a șarjei: 30—60 min.

Materialul prăjit, ferit de contactul cu aerul, cade într-o soluție de acid sulfuric 30%.

S/L = 1/3 și se ține sub agitare la 60—80°C timp de 6 ore.

Hidrogenul sulfurat degajat se convertește în sulf. Se filtrează. În soluție sînt sulfați de Fe, Mn, Zn, Co, Cr, Al, Mg etc.

În reziduul de pe filtru rămîne ganga, sulfură de cupru, sulfat de plumb, sulfură de argint, aur etc.

Soluția se cristalizează prin evaporare și răcire. Cristalele se supun unei prăjiri oxidante la 600°C (tehnică curentă). Sulfatul de fier se descompune în $Fe_2O_3+SO_2+SO_3$. Gazele sulfuroase se convertesc în sulf cu H_2S de la leșiere sau se reface direct acidul sulfuric.

Materialul prăjit se leșiază cu apă și se filtrează. Fe_2O_3 rămîne pe filtru. Soluția filtrată din care s-a separat fierul poate fi tratată cu schimbători de ioni sau prin alte procedee în funcție de economicitatea lor.

Din sulfatul de mangan prin procedeul electrolitic se poate obține mangan sau MnO_2. De asemenea, prin descompunere termică se obțin Mn_3O_4 și bioxid de sulf ce poate fi folosit la obținerea H_2SO_4.

Prelucrarea reziduului de la extracția cu acid sulfuric se poate face pe diferite căi: topire, electroclorurare, cianurare etc., alegînd metoda cea mai corespunzătoare calității și comportării reziduului.

Extracția manganului, în absența unor compuși ai aluminiului, în minereu, cum ar fi granații, este de circa 95%.

Extracția fierului este întotdeauna de peste 95%, deasemenea și a celorlalte elemente.

Concluzii

Procedeul metalurgic elaborat a inclus și valorificarea piritelor complexe, care sînt în mari cantități în România.

Extinzînd cercetările, s-a ajuns la posibilitatea valorificării zăcămintelor de silicați de mangan, ce se găsesc în cantități mari, zgurelor metalurgice de orice fel, a cenușilor de pirită, a minereurilor de fier silicioase, a serpentinelor (pentru Mg) și a argilelor și a bauxitelor silicioase (pentru Al_2O_3).

Toate aceste procedee metalurgice au ca punct de plecare prăjirea sulfurantă a piritei și ca reactiv principal sulful din pirită, care furnizează și acidul sulfuric necesar.

Pentru prelucrarea minereurilor fin concrescute, această nouă metodă are importanță pentru că este singura care permite extragerea diferitelor elemente conținute în diverse minerale și, în același timp, extragerea completă a fierului, în stare de puritate avansată.

În cazul prelucrării minereurilor de mangan, alături de mangan se găsește în general fier, aproximativ în cantități egale. Dacă la acesta se adaugă și fierul din pirita folosită ca reactiv, operația valorificării manganului devine și mai interesantă, mai ales că fierul ce se obține este de cea mai bună calitate și poate fi redus și laminat direct.

Acest procedeu, absorbind piritele disponibile pentru a le folosi ca reactiv, face să dispară prăjirea oxidantă a piritelor și deci și cenușile de pirită.

Acidul sulfuric se va fabrica din sulful elementar produs și care este lipsit de arsen.

Procedeul acesta asigură deci valorificarea multor zăcăminte dificil și neeconomic de prelucrat după procedeele clasice, produce mangan, fier și dă posibilitate de extragere a multor elemente, care în bună parte se pierdeau sau nu puteau fi extrase.

Prin faptul că tehnologia aplicată este hidrometalurgia, randamentele de extracție sînt foarte bune, operațiile se pretează la completă automatizare, iar produsele sînt de mare puritate.

Deoarece aceste produse sînt în general în stare de pulbere, pentru tehnologia prelucrării pulberilor va fi un mare avantaj să se folosească produsele obținute prin metoda descrisă.

Importanța procedeului rezidă în faptul că deschide posibilitatea elaborării unor fluxuri de exploatare, preparare și metalurgice adecvate tipurilor de minereu existente care nu mai sacrifică anumite componente utile ale minereurilor sau anumite părți, sau chiar zăcăminte întregi, de la valorificare.

D. Marcus

ASPECTE ALE FABRICĂRII SULFULUI UMECTABIL

Sulful umectabil reprezintă unul dintre cele mai importante produse fitofarmaceutice anorganice, fiind folosit pentru combaterea bolilor criptogamice, numite făinări [1]. Aceste boli sînt provocate de fungii din familia *Erysiphaceae* şi apar frecvent la vița de vie, măr etc. [2]. Deoarece filamentele miceliului, precum şi conidiile şi conidioforii sînt distruşi în prezența sulfului, pentru combaterea ciupercii se folosesc tratamente cu sulf [3]. Prin această operație se urmărește a se răspîndi pe o suprafață cît mai mare a plantei de protejat particule fine de fungicid, bine dispersate, care să fie totodată aderente pe suprafețele stropite.

În scopul amintit se utilizează [1] atît « sulful praf» cît şi « sulful umectabil»*. Primul se obține prin măcinarea calupurilor de sulf, iar al doilea rezultă după un proces de tratare la suprafață a particulelor fine de sulf, care dobîndesc astfel calități noi şi valoroase, net diferite de ale produsului rezultat la măcinare. Prin această tratare se asigură condițiile amintite: dispersie fină şi aderență pe suprafața plantei stropite. Evident sulful praf este la un preț de cost mai scăzut decît sulful umectabil, rezultate bune în combaterea făinării obținîndu-se şi într-un caz şi în altul. Trebuie însă atent apreciat consumul specific la hectar. Pentru a se asigura protecția [3] contra ciupercii se aplică la avertizare minimum 3—4 tratări, numărul de tratamente putînd ajunge la 10—12 într-un sezon. Desigur, condițiile climatice au un rol important, deoarece poate avea loc o îndepărtare a sulfului de pe plantă, lăsîndu-o neprotejată. De aceea aderența produsului la plantă, ca şi mărimea particulelor au un rol hotărîtor asupra consumului specific. Pentru asigurarea unor rezultate bune sînt necesare [4] consumuri mult mai mari de sulf praf — de 5—10 ori mai ridicate — față de consumul de sulf umectabil. Astfel, la consumuri egale, sulful umectabil apare cu o eficacitate superioară față de sulful praf. Factorul determinant pentru utilizare rămîne costul de revenire în funcție de costul fungicidului şi consumuri.

Din calitățile necesare produsului rezultă şi date importante pentru tehnologia obținerii sale. Trebuie avute în vedere proprietățile particulelor de sulf, care, pe lîngă un caracter net hidrofob, se încarcă electric chiar la o frecare uşoară. Datorită atracțiilor electrostatice apare o aglomerare a particulelor fine, ceea ce este nedorit pentru realizarea unei dispersii avansate. În consecință, tratarea la suprafață va trebui făcută cu diverse adaosuri, care să cuprindă: dispersanți, agenți de udare, adezivi. Omiterea unuia dintre aceste efecte ale adaosurilor va duce inevitabil la scăderea calității produsului. Chiar dacă la unele probe experimentale s-ar putea obține o eficacitate bună a produselor de « sulf umectabil» lipsite de aceste adaosuri, rezultatele sînt nesigure la aplicarea pe scară întinsă, unde factorii climatici au un rol important şi modifică mult consumurile la hectar.

Această tehnologie de obținere a sulfului umectabil trebuie considerată şi sub alte aspecte. Particulele micronice de sulf se pot obține fie printr-o măcinare [5] avansată a particulelor grobe, fie printr-un proces de precipitare dintr-o reacție chimică. În primul caz, măcinarea prezintă multe dezavantaje, datorită încărcărilor electrostatice şi pericolului de aprindere. Pentru a realiza finețea dorită (5—20 μ) sînt necesare mori speciale şi măcinarea în atmosferă inertă (azot sau CO_2) [1]. În scopul obținerii unor sorturi mai fine (3—6 μ) se folosește şi o sortare pneumatică după măcinare. În al doilea caz rezultă direct particule de o finețe corespunzătoare; în schimb apare necesară purificarea sulfului de celelalte produse de reacție pentru a se asigura calitatea corespunzătoare. Sulful precipitat rezultînd din faza apoasă va necesita şi o uscare adecvată, în cursul căreia trebuie să se evite aglomerarea particulelor fine. Indiferent de sursă, particulele fine de sulf se condiționează cu adaosurile amintite. Desigur, costul materiei prime (sulf blocuri sau sulf precipitat nepurificat) cît şi costul operațiilor necesare vor dicta prețul de cost al produsului. Acest cost depinde în primul rînd de sursa de sulf disponibilă şi de condițiile locale, care variază de la o țară la alta.

În condițiile țării noastre, ca sursă internă de sulf pentru obținerea sulfului umectabil poate fi luat în considerare în momentul de față numai sulful de cocserie. La noi, pentru recuperarea sulfului din gaze cu conținut de H_2S se aplică procedeul Thylox, respectiv metoda arseno-alcalină [6, 7, 8].

Pentru fabricarea sulfului umectabil este cu totul nejustificată utilizarea blocurilor de sulf, deoarece apare necesitatea măcinării în trepte, cu toate măsurile

* « Sulful coloidal» cu particule submicronice obținute mecanic sau chimic se condiționează sub formă de soluții coloidale sau paste, la stropit utilizîndu-se soluții diluate.

Tabela 1

ANALIZA CHIMICĂ A PASTEI DE SULF DE LA COCSERIE

Lotul	Conținutul, %								
	H_2O	S_{total}	S_{liber}	$S_2O_3^{2-}$	SO_4^{2-}	SCN—	As	Fe_2O_3	$Fe(CN)_6^{3-,4-}$
I	38,2	73,5		9,84	2,00	6,95	1,05	0,26	lipsă
II	40,6	73,4	57,2	16,16	4,57	8,55	0,99	0,33	lipsă

corespunzătoare (atmosferă inertă). Evident că pulberea de sulf care va fi supusă condiționării, cu adaosurile necesare în acest caz, va costa mult mai mult decît dacă se pornește direct de la pasta de sulf. Procesul de autoclavizare și turnare în blocuri echivalează ca preț de cost cu purificarea pastei de impuritățile prezente și uscarea sulfului, în cazul cînd aceste operații sînt făcute continuu și cu mijloace comode. În această situație, costul măcinării blocurilor de sulf ar greva suplimentar prețul de cost al produsului, care se cere totuși a fi cît mai scăzut.

Din considerentele arătate în fabricarea sulfului umectabil s-a pornit de la pasta de sulf. Studiile făcute au urmărit realizarea unui produs finit de calitate, printr-un procedeu cît mai simplu și cu cît mai puține faze, astfel încît prețul de cost să fie redus. Acest flux tehnologic trebuia să cuprindă faza de purificare, o uscare și faza de condiționare. Ordinea ultimelor două faze urma să fie stabilită în funcție de posibilitățile de realizare și de prețul de cost.

Materia primă a fost analizată pentru a i se stabili conținutul de sulf și impurități, precum și structura sulfului. Materialul provenea de la instalația de recuperare a sulfului din gaze de la Uzina cocso-chimică-Hunedoara. În funcție de condițiile de lucru ale acestei instalații s-au primit două loturi de pastă de sulf, ale căror analize chimice sînt date în tabelele 1 și 2.

Roentgenogramele au indicat prezența sulfului cristalizat în sistemul rombic, ca și prezența cristalelor de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ în cantități de ordinul procentelor.

S-au făcut determinări asupra granulației acestei paste, constatîndu-se că pe sita de 10 000 ochiuri/cm² reziduul este de 0,6%; pentru curba granulometrică [9], datorită caracterului hidrofob al particulelor de sulf, s-a făcut o agitare cu agent de udare (fără dispersanți). S-a constatat că 86% din produs este constituit din particule sub 40 μ, 75% fiind cu dimensiuni mai mici de 20 microni.

Deși umiditatea celor două loturi de pastă de sulf este apropiată, conținutul unor impurități variază mult, în funcție de modul de spălare primară la filtrul rotativ. În condițiile unei prelucrări atente, desigur se poate porni de la o pastă cu un conținut mai scăzut de impurități, care să simplifice operațiile ulterioare de purificare. Pentru siguranță, prin lucrările făcute în pilot, s-au stabilit condițiile de lucru pentru prelucrarea pastei mai impure, deși primele rezultate în laborator s-au obținut pe pasta din lotul I.

Prima problemă care se pune la această fază este aceea a stabilirii impurităților prezente și a limitei pînă la care acestea trebuie îndepărtate. Din analiza materiei prime rezultă că sînt prezente sărurile de sodiu ale acizilor tiosulfuric, tiocianic, sulfuric și — în mai mici cantități — ale acizilor arsenici (tioarsenici), precum și carbonat de sodiu, *p*H-ul soluției fiind puternic alcalin. Trebuie remarcat că toate aceste săruri sînt ușor solubile și deci eliminarea lor prin spălare cu apă este realizabilă. Limita pînă la care este necesară îndepărtarea lor a constituit o problemă atent studiată cu I.C.C.A. Nu era justificată purificarea pînă la cea corespunzătoare produsului străin « Kumullus », care are As la a patra zecimală și $S_2O_3^{2-}$ sau SCN^- lipsă, deoarece literatura foarte recentă [8] indică următoarea compoziție pentru sulful necesar condiționării ca sulf umectabil-S: min. 95%; As_2O_3: max. 0,2%; $Na_2S_2O_3$: max. 3%; rodanuri (ca HCN): max. 0,03; cenușă: max. 3%. Beneficiarii interni au cerut însă limite mai severe pentru impurități, admițînd următoarele conținuturi de impurități: As, SCN^- la a doua zecimală, iar pentru tiosulfat și sulfat la prima zecimală.

Pentru toate aceste considerente s-au studiat numai spălările cu apă de conductă. Prin aceste spălări

Tabela 2

ANALIZA SPECTRALĂ A PASTEI DE SULF DE LA COCSERIE

Lotul	Conținutul, %									
	Na	As	Si	Mg	Mn	Pb	Al	Ca	Cu	Fe
I	procente—zeci procente	0,1—procente	~0,1	0,1—1	~0,01	$\sim 10^{-3}$	~0,1	~0,1	$\sim 10^{-3}$	0,1—1
II	procente—zeci procente	0,1—procente	0,1—procente	~0,1	0,1—1	0,1—1	0,1—1	0,1—1	$\sim 10^{-2}$	0,1—1

Tabela 3

VARIAȚIA CONȚINUTULUI IMPURITĂȚILOR ÎN TURTELE DE SULF SPĂLATE ÎN LABORATOR

Conținut \ Filtru	I	II	III	IV	V	VI
$S_2O_3^{2-}$	→ 0,82					
SCN^-	1,00					
$S_2O_3^{2-}$	0,48	→ 0,77				
SCN^-	s.l.d. *	1,10				
$S_2O_3^{2-}$	0,20	0,40	0,80			
SCN^-	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ 1,50			
SO_4^{2-}			0,76			
$S_2O_3^{2-}$	0,10	0,20	0,52	0,79		
SCN^-	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ 0,88		
SO_4^{2-}			0,60	0,76		
$S_2O_3^{2-}$	0,09	0,11	0,36	0,45	0,88	
SCN^-	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ 0,75	
SO_4^{2-}			0,35	0,54	0,71	
$S_2O_3^{2-}$		0,10	0,22	0,32	0,56	0,81
SCN^-		→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ 1,10
SO_4^{2-}			0,28	0,41	0,49	0,89
$S_2O_3^{2-}$			0,11	0,20	0,38	0,49
SCN^-			→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ s.l.d.
SO_4^{2-}			0,21	0,30	0,36	0,65
$S_2O_3^{2-}$				0,15	0,24	0,30
SCN^-				→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ s.l.d.
SO_4^{2-}				0,20	0,24	0,52
$S_2O_3^{2-}$					0,16	0,22
SCN^-					→ s.l.d.	→ s.l.d.
SO_4^{2-}					0,18	0,40
$S_2O_3^{2-}$						0,10
SCN^-						→ s.l.d.
SO_4^{2-}						0,29

* Sub limita detectabilă.

impuritățile prezente ar putea fi eficient îndepărtate în cazul cînd nu sînt sub formă de produse greu solubile. Nu se puteau lua în considerare nici consumuri exagerate de apă de spălare, care ar ridica multiple probleme de preț de cost și transport etc.

S-au studiat în laborator condițiile spălării « în contracurent» a pastei de sulf în comparație cu spălările « în etape» (cu apă proaspătă), făcînd comparație între aceste moduri de spălare, la raporturi L : S de 5 : 1.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 3, unde este arătat schematic, prin săgeți, și traseul apelor de spălare. Variația conținutului de arsen în sulful spălat în aceste moduri este arătată în figura 1. Din datele obținute rezultă clar că sînt cu totul suficiente trei spălări în contracurent și chiar două pentru a ajunge la conținuturi de impurități sub limitele admise de beneficiari și pentru a obține un produs

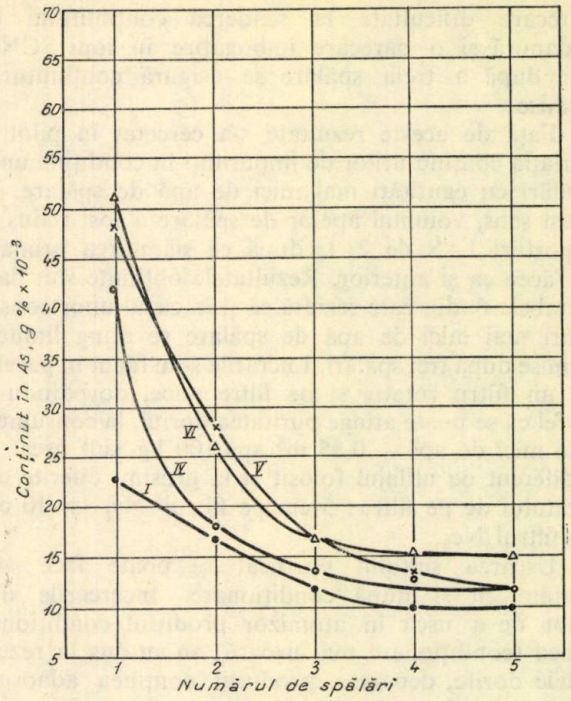


Fig. 1. Variația conținutului de As în funcție de numărul spălărilor în laborator. Pe curbă este indicat numărul filtrului.

cu mult mai pur decît cel indicat de literatura de specialitate [8]. După trei spălări, conținutul de $S_2O_3^{2-}$ scade la 3×10^{-1}, cel de SCN^- sub 10^{-4}, iar cel de SO_4^{2-} este sub 5×10^{-1}. Conținutul de As scade logaritmic în cursul primelor trei spălări, după care se menține la valori apropiate, indiferent de modul de spălare. Important este faptul că în orice caz nu are loc o îmbogățire cu impurități în condițiile spălării în contracurent. Pentru a verifica modul în care se elimină impuritățile, s-a urmărit conținutul acestora în apele de spălare după filtrul VI. Rezultatele au confirmat că nu mai are loc o eliminare eficace a impurităților la spălări înaintate (tabela 4).

Pe baza acestor date s-a trecut la verificare în pilot, considerîndu-se limitativ numărul de trei spălări. S-a lucrat pe trei filtre cu aceleași raporturi L : S ca și în laborator folosind apă curentă. În acest mod, consumul de apă revine la 2,25 m^3 apă/100 kg sulf uscat. Desigur, în condițiile unei fabricații continue acest consum va fi scăzut simțitor, în pilot fiind multe pierderi la manipulare. Rezultatele obținute sînt date în tabela 5, în care se arată schematic și traseul apelor de spălare (nu sînt cuprinse datele pentru filtrul *A*, spălat « în etape» cu apă curentă).

Variația conținuturilor de As în cazul spălărilor în pilot este arătată în figura 2.

Din datele tabelei 5 și din figura 2 rezultă net că, deși în pilot se obțin conținuturi mai ridicate de impurități decît în laborator (s-a pornit de la o materie primă mai bogată în impurități), diferențele sînt de minimă importanță și, în orice caz, după trei spălări în contracurent se ating conținuturi de impurități sub limitele admise: As este $2,5 \times 10^{-2}$, SCN^- este 8×10^{-2}, iar S_2O_3 atinge 4×10^{-1}. Se remarcă o

oarecare dificultate la scăderea conținutului de rodanură și o oarecare îmbogățire în ioni SCN^-, dar după a treia spălare se asigură conținuturile admise.

Față de aceste rezultate s-a cercetat în pilot și variația conținuturilor de impurități în condițiile unor spălări cu cantități mai mici de apă de spălare. În acest sens, volumul apelor de spălare a fost redus la raporturi L : S de 2 : 1, după ce șlămuirea primară se făcea ca și anterior. Rezultatele obținute sînt date în tabela 6, din care rezultă că și în cazul unor consumuri mai mici de apă de spălare se ating limitele admise după trei spălări. Lucrările s-au făcut în paralel pe un filtru rotativ și pe filtre nuce, dovedindu-se astfel că se poate atinge puritatea dorită, la consumuri mai mici de apă — 0,85 m^3 apă/100 kg sulf uscat — indiferent de utilajul folosit și la grosimi diferite ale stratului de pe filtru: 5 cm pe filtrul Nc_1 și 10 cm pe filtrul Nc_2.

Uscarea sulfului purificat se poate face atît înainte cît și după condiționare. Încercările din pilot de a usca în atomizor produsul condiționat umed (condiționare mai ușoară) nu au dus la rezultatele dorite, deoarece produsul conținea adaosuri care să-i mărească adezivitatea pe plantă. Datorită acestei calități, produsul fin, uscat, rămîne lipit pe pereții atomizorului. Rezultate mai bune și convenabile sub aspect economic se pot obține la uscarea în strat fluidizat a sulfului purificat, cu gaze calde avînd 80°C.

Încercările pentru condiționarea sulfului purificat în pilot s-au făcut în mori cu bile, verificîndu-se unele rezultate în moară perplex. S-a urmărit stabilirea parametrilor pentru obținerea unor produse cu calități superioare, amintite anterior, care presupun o suspensibilitate ridicată (dispersie bună a particulelor fine)

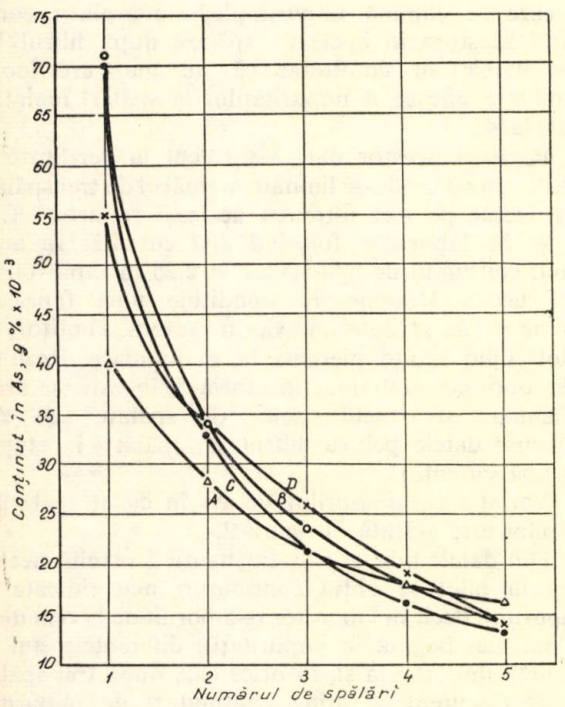


Fig. 2. Variația conținutului de As în funcție de numărul spălărilor în pilot. Pe curbe este dat indicativul filtrului.

Tabela 4

CONȚINUTUL DE IMPURITĂȚI PRINCIPALE ÎN APELE DE SPĂLARE ÎN CONTRACURENT DUPĂ FILTRUL VI

După spălarea nr.	Conținutul, g/l		
	As	SCN^-	$S_2O_3^{2-}$
1	0,177	4,35	6,10
2	0,027	0,027	0,85
3	0,0046	s.l.d.	0,10
4	0,0025	s.l.d.	0,08
5	urme	s.l.d.	0,07

Tabela 5

VARIAȚIA CONȚINUTULUI DE IMPURITĂȚI ÎN TURTELE DE SULF SPĂLATE ÎN PILOT

Conținutul \ Filtrul	B	C	D
$S_2O_3^{2-}$	0,95		
SCN^-	→ 0,10		
SO_4^{2-}	0,29		
$S_2O_3^{2-}$	0,67	0,88	
SCN^-	→ s.l.d.	→ 0,69	
SO_4^{2-}	0,23	0,49	
$S_2O_3^{2-}$	0,42	0,60	0,76
SCN^-	→ s.l.d.	→ 0,0076	→ 1,37
SO_4^{2-}	0,27	0,35	0,62
$S_2O_3^{2-}$	0,25	0,48	0,55
SCN^-	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ 0,64
SO_4^{2-}	0,21	0,26	0,34
$S_2O_3^{2-}$	0,12	0,30	0,40
SCN^-	→ s.l.d.	→ s.l.d.	→ 0,08
SO_4^{2-}	0,24	0,22	0,22
$S_2O_3^{2-}$		0,22	0,26
SCN^-		→ s.l.d.	→ s.l.d.
SO_4^{2-}		0,16	0,18
$S_2O_3^{2-}$			0,25
SCN^-			→ s.l.d.
SO_4^{2-}			0,16

și o tensiune superficială scăzută (hidrofobicitate redusă) [9].

În primul rînd s-a căutat a se stabili adaosurile necesare. S-au luat în considerare: ca suport inert caolinul și bentonitul care să asigure și o dispersie bună a particulelor de sulf; drept agent de udare — acvafilul — naftalin-β-sulfonatul, datorită calităților sale superioare și prețului redus; pentru asigurarea efectului dispersant și a adezivității necesare — moliftanul—lignosulfonați alcalini; pentru corectarea *p*H-ului—var care asigură și trecerea impurităților reziduale în compuși greu solubili.

Pentru a stabili efectul fiecărui adaos s-au făcut încercări în laborator în condiții identice, într-o moară cu bile, determinîndu-se calitatea produsului [9] după

Tabela 6

VARIAȚIA CONȚINUTULUI DE IMPURITĂȚI ÎN TURTELE DE SULF SPĂLATE CU CANTITĂȚI MICI DE APĂ

Conținutul	Sulf total			Arsen			Rodanuri			Tiosulfat		
Filtrul	Rot	Nc_1	Nc_2	Rot	Nc_1	Nc_2	Rot	Nc_1	Nc_2	Rot	Nc_1	Nc_2
Spălarea 0	98,2	98,8	98,9	0,13	0,12	0,12	0,84	0,91	1,2	0,15		0,34
1	99,1	99,4	99,3	0,11	0,088	0,096	0,092	0,40	0,70	0,10	0,09	0,20
2	99,5	99,5	99,5	0,095	0,061	0,079	0,040	0,14	0,27	0,09	0,07	0,10
3	99,6	99,5	99,6	0,076	0,044	0,070	0,012	0,063	0,087	0,08	0,06	0,09

tensiunea superficială a suspensiei apoase, *p*H-ul acesteia și suspensibilitatea (tabela 7). Lucrări făcute pentru obținerea produselor cu 60% substanță activă — sulf și următoarele adaosuri față de sulf: caolin în raport 1 : 2; moliftan în raport de 1 : 6; acvafil și var în proporție de cîte 1 : 100, au arătat că în aceleași condiții se obțin suspensibilități de 70%. Încercările de a reduce parțial (la 1/2) sau total adaosul de caolin, mărind corespunzător conținutul de substanță activă — sulf —, au dus la suspensibilități de 54, respectiv 43%. Din toate aceste date rezultă evident că produse de calitate nu se pot obține decît în cazul utilizării tuturor adaosurilor preconizate. Omiterea unuia sau a altuia dintre adaosuri scade calitățile produsului. Pe baza acestor rezultate s-au urmărit factorii care intervin la condiționarea în pilot.

S-a respectat formula stabilită în laborator pentru produsul cu 60% sulf, urmărindu-se factorii: raportul bile/material și al mărimii bilelor, raportul sulf/caolin, durata condiționării și influența sortului de caolin. Rezultatele obținute cu diferite raporturi bile/material sînt înscrise în figura 3, remarcîndu-se o creștere netă a suspensibilității în cazul raportului B/M de 5/1 și o îmbunătățire categorică a proprietăților produsului la micșorarea diametrului bilelor. Reiese astfel că, în cazul condiționării sulfului precipitat și purificat, procesul de frecare (și înglobare de adaosuri) este predominant față de procesul de mărunțire-zdrobire.

Variația raportului sulf/caolin a urmărit obținerea de produse cu un conținut cît mai ridicat de sulf. Din figura 4 rezultă că, deși are loc o scădere a suspensibilității la îmbogățirea produsului în substanță activă, această scădere (observată și în laborator) este cu totul fără importanță în cazul asigurării preponderenței procesului de frecare (bile mici). De aici rezultă că se pot obține în mod similar produse cu 75—80% sulf. În cazul folosirii bilelor cu $\varnothing = 25$ mm apar procese distructive.

Durata condiționării în moara cu bile s-a dovedit a fi optimă după o oră atunci cînd se urmărește obținerea unor produse cu conținut bogat în sulf. În cazul măririi duratei, numai produsul cu 60% sulf își îmbunătățește suspensibilitatea, celelalte sorturi pierzîndu-și calitățile. Evident la un raport B/M mărit, toate produsele se obțin de calitate slabă la aceleași durate de condiționare (fig. 5). Scăderea suspensibilității este în acest caz progresivă cu durata menținerii în moară.

S-a urmărit influența sortului de caolin comparînd caolinul spălat de Harghita (calit. I STAS 4888-55) și caolinul spălat de Aghireș (calit. I STAS 232-53). Proba de suspensibilitate a dovedit superioritatea caolinului de Aghireș (49%) față de cel de Harghita (12,5%). Condițiile de lucru și calitatea produselor condiționate sînt redate în tabela 8, din care rezultă că pentru obținerea produselor cu conținut de 60% sulf, caolinul de Harghita este ceva mai bun, în schimb pentru prepararea produselor cu 80% sulf superioritatea caolinului de Aghireș este categorică. De remarcat că în timp ce caolinul de Harghita duce progresiv la îmbunătățirea suspensibilității în cursul celor două ore de condiționare, caolinul de Aghireș atinge valorile maxime (sau apropiate) după o oră de condiționare.

Din curbele granulometrice ale produselor obținute cu suspensibilități de 60—61% rezultă că 92% din particule sînt sub 25 μ, restul fiind pînă la 40 μ. Produsele cu suspensibilități de ordinul 64—65% au 96% din particule sub 25 μ.

Pentru a verifica condiționarea sulfului într-o moară perplex (8 000 rot./min) s-au făcut încercări cu rețetele care asigurau un conținut ridicat de substanță activă în produs. Lucrînd cu raportul caolin/sulf de

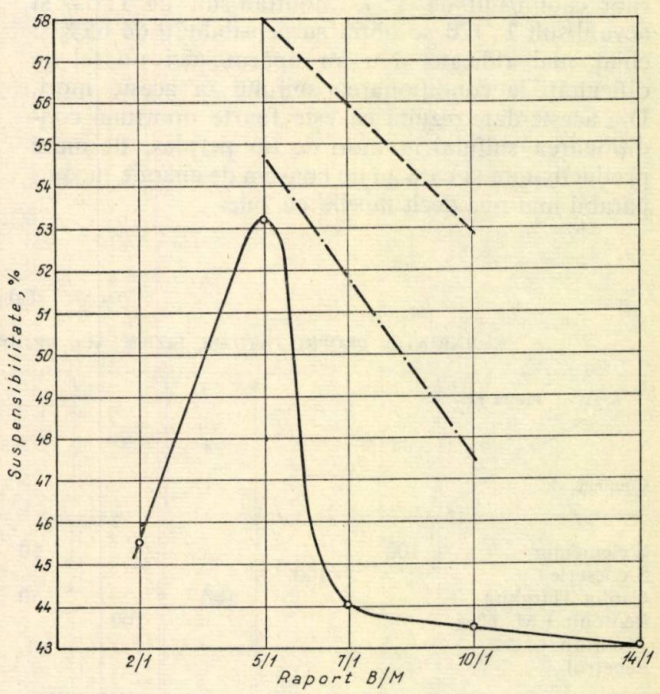


Fig. 3. Variația calității sulfului con ionat în funcție de raportul B/M și diametr bilelor:

——— bile mari, ∅ 25 mm; — · bile medii, ∅ 10 — 25 mm; — — — — bile mici, ∅ 6,5—20 mm.

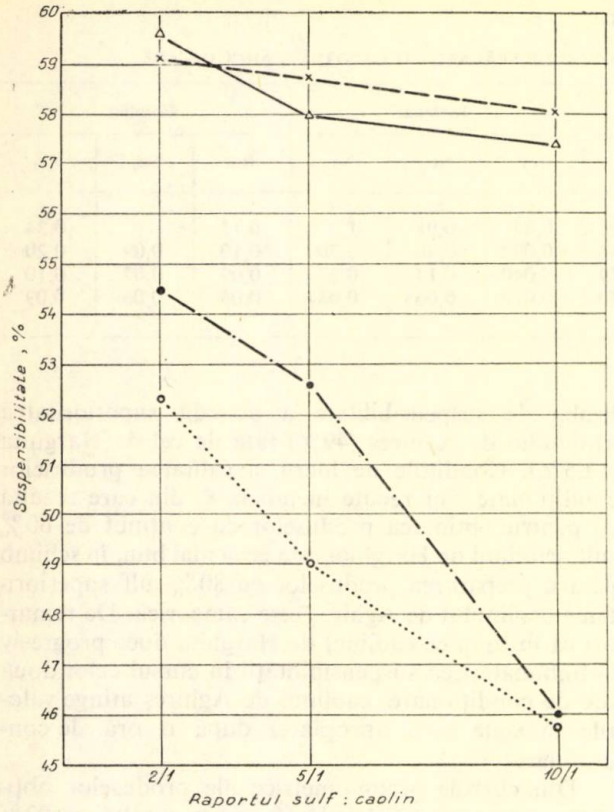


Fig. 4. Variaţia calităţii produsului condiţionat în funcţie de raportul sulf/caolin:

B/M = 5/1; × — bile mici, durata 1 oră; Δ — bile mici, durata 2 ore; ● — bile mari, durata 1 oră; o — bile mari, durata 2 ore.

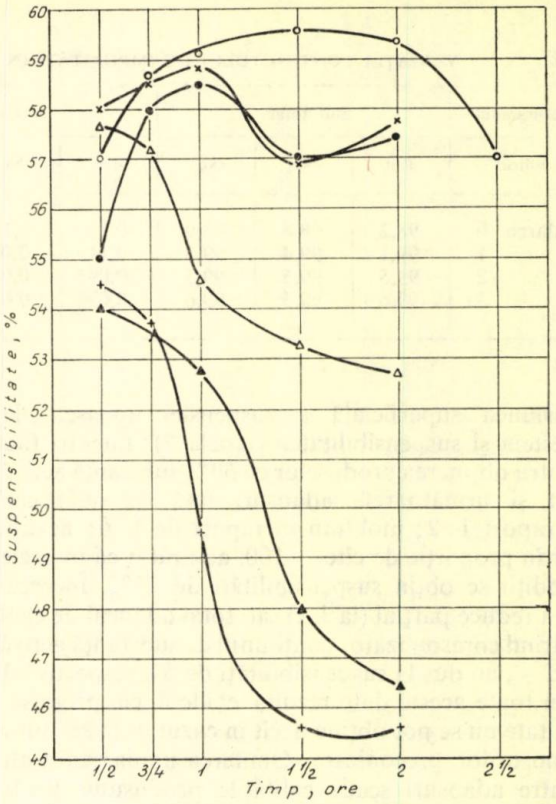


Fig. 5. Variaţia calităţii sulfului în funcţie de durata condiţionării la diferite raporturi B/M şi sulf/caolin:

B/M = 5/1; o — sulf/caolin 2/1; × — sulf/caolin 5/1; ● — sulf/caolin 10/1; B/M = 10/1; Δ — sulf/caolin 2/1; + — sulf/caolin 5/1; ▲ — sulf/caolin 10/1.

1 : 7, moliftan/sulf de 1 : 6,7, acvafil/sulf — 1 : 133, se obţin suspensibilităţi de 61%, iar în cazul raporturilor caolin/sulf de 1 : 7, moliftan/sulf de 1 : 5,4 şi acvafil/sulf 1 : 120 se obţin suspensibilităţi de 65% şi chiar mai ridicate. Nu au apărut nici un fel de dificultăţi la condiţionarea sulfului în aceste mori. Din aceste date rezultă că este foarte oportună condiţionarea sulfului în mori de tip perplex, de mare productivitate şi care au un consum de energie incomparabil mai mic decît morile cu bile.

Spre experimentare au fost trimise produse cu suspensibilităţi de minimum 60%.

Produsul fabricat în pilot s-a dovedit a fi lipsit de fitotoxicitate şi a fost experimentat de beneficiar în paralel cu produse străine, pentru combaterea următorilor agenţi fitopatogeni: *Uncinula necator* (făinare) la viţa de vie şi *Podosphaera leucotricha* (făinare) la măr. S-au obţinut rezultatele arătate în tabelele 9 şi 10. Nu s-au observat diferenţe între cantităţile şi calităţile producţiei pe

Tabela 7

VARIAŢIA PROPRIETĂŢILOR FIZICE ALE PRODUSELOR CONDIŢIONATE CU DIVERSE ADAOSURI

Proba nr. / Conţinut, %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
S elementar	100				50	50					50	50
S cocserie		100					50	50	50	50		
Caolin Harghita			100		50		50		25	25		
Bentonit I.M. Cluj				100		50		50			25	25
Moliftan									25	24	25	24
Penetrol										1		1
*p*H	7	6,8	5	8,0	5,5	8,0	6,0	8,0	6,0	6,0	6	6
τ, dyne/cm	70,3	70,9	69,3	61,6	69,4	67,5	70,1	69,8	57	33	54	34
Suspens., %					33	35	29	32	66	73		69

Tabela 8

INFLUENȚA SORTULUI DE CAOLIN ASUPRA CALITĂȚII SULFULUI UMECTABIL

Sortul caolin	Raport caolin/sulf	Raport B/M	Suspensibilitatea, %, după ore condiționare					
			1/4	1/2	3/4	1	1 1/2	2
Aghireș	1 : 2	5 : 1	58,5	60,3	61,0	62,8	61,5	61,9
Harghita	1 : 2	5 : 1	49,1	57,6	63,0	66,9	66,8	66,0
Aghireș	1 : 10	5 : 1	47,0	52,3	52,9	54,0	54,2	54,3
Harghita	1 : 10	5 : 1	33,0	38,3	41,2	41,5	42,4	43,2

Tabela 9

REZULTATELE EXPERIMENTĂRILOR DE COMBATERE A FĂINĂRII LA MĂR

Produsul sulf umectabil	Concentrația folosită	Consumul la hectar, kg	Frecvența	Intensitatea
Kumullus	0,4%	4	2,6	41,2
Realizat în țară	0,4%	4	4,7	37,5
Martor netratat	—	—	37	50,7

Tabela 10

REZULTATELE EXPERIMENTĂRILOR DE COMBATERE A FĂINĂRII LA VIȚA DE VIE: *a)* PE STRUGURI ȘI *b)* PE FRUNZE

Produsul	Concentrația folosită	Consumul la hectar, kg	Frecvența	Intensitatea
a) Kumullus	0,6%	6	0	0
Realizat în țară	0,6%	6	0	0
Sulf pulbere	—	25	0	0
Martor netratat	—	—	9,1	3,3
b) Realizat în țară	0,6%	6	52,3	17,7
Sulf pulbere	—	25	49,9	10,5
Martor netratat	—	—	84,0	49,2

parcelele tratate cu produse importate (sulf Kumullus) și cu sulf realizat în țară.

În urma rezultatelor obținute în campaniile 1964 și 1965, « sulful umectabil» obținut în țară a fost acceptat de beneficiari și omologat.

Concluzii

Pasta de sulf obținută din gazele de cocserie este în momentul de față cea mai indicată materie primă pentru fabricarea « sulfului umectabil» în țară. Această materie primă, după purificare prin spălare cu apă și uscare, poate fi folosită cu succes în agricultură ca « sulf praf». Condiționarea sulfului purificat pentru obținerea « sulfului umectabil» este obligatoriu să fie făcută cu toate adaosurile necesare, pentru a asigura produsului calități superioare. Prin tehnologia pusă la punct în pilot se poate fabrica, într-un proces tehnologic simplu și foarte economic, produsul necesar agriculturii, la un preț de cost scăzut și de calitate comparabilă cu a produselor străine.

Bibliografie

1. Popa, C. și Drimuș, R., Chimia produselor fitofarmaceutice. Ed. tehnică, București, 1965, p. 217–223.
2. Forestis, St., Bontea, V. și Bercerescu, D. Manual de fitopatologie. Ed. de stat pentru literatură științifică, București, 1952, p. 359 și urm., p. 438 și urm.
3. Baicu, T., Alexandri, Al. și Lucescu, S. Îndrumător pentru folosirea produselor fitofarmaceutice. Ed. agrosilvică, București, 1965, p. 37.
4. Alexandri, A. Produse chimice folosite în protecția plantelor și aplicarea lor. Ed. agrosilvică de stat, București, 1955, p. 30.
5. Malin, K. M. ș.a. Tehnologia acidului sulfuric. Ed. tehnică, București, 1953, p. 35.
6. Barbu, I., Milinovici, I. și Teodorescu, N. Cocsul metalurgic. Ed. tehnică, București, 1958, p. 315–317.
7. Winnacker, K. și Küchler, L. Tehnologia chimică anorganică, II. Ed. tehnică, București, 1962, p. 15–16.
8. Gabrielova, M. G. și Morozova, M. A. Fabricarea produselor fitofarmaceutice anorganice. Ed. Himiia, Moscova-Leningrad, 1964, p. 249–252.
9. Petrașcu, S., Grou E. ș.a., Analiza preparatelor fitofarmaceutice. Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1962, p. 66–94.

C. M. Boeriu

CONTRIBUŢII CU PRIVIRE LA CALCULAREA EFICIENŢEI UTILIZĂRII ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE

Încă de la începutul dezvoltării agriculturii oamenii au observat că încorporarea în sol a substanţelor nutritive influenţează favorabil atît dezvoltarea viguroasă a plantelor, cît şi recolta obţinută. Alături de prelucrarea mecanică, fertilizarea artificială a solului a devenit una dintre măsurile cele mai răspîndite din agricultură.

Cercetările ştiinţifice au stabilit că cele mai importante substanţe nutritive pe care plantele le extrag din sol sînt azotul, fosforul şi potasiul. Astfel, din calculele efectuate *, avînd în vedere recoltele obţinute pe întreaga suprafaţă agricolă a ţării noastre în anul 1964, a rezultat că în acest an plantele cultivate au extras o cantitate totală de substanţe nutritive de 1 632 117 t substanţă activă (tabela 1).

O parte dintre substanţele nutritive extrase din sol se acoperă prin folosirea îngrăşămintelor naturale. Făcînd abstracţie de caracterul accidental al pătrunderii în sol a azotului atmosferic activat prin descărcări electrice şi de acţiunea biologică a unor microorganisme existente în sol, un calcul sumar arată că, chiar în condiţiile creşterii intensive a animalelor domestice, cantitatea de gunoi de grajd ce se poate obţine pe această cale este insuficientă pentru înlocuirea elementelor nutritive pe care plantele utile le extrag anual din sol. În afară de aceasta, manipularea unor cantităţi mari de gunoi de grajd necesită un efort fizic însemnat cu o productivitate redusă.

Aceste aspecte, împreună cu necesităţile în continuă creştere de produse alimentare, în condiţiile creşterii populaţiei şi a progresului social, au determinat dezvoltarea în ritm accelerat pe plan mondial a producţiei de îngrăşăminte artificiale.

Astfel, numai în ultimul deceniu producţia mondială de îngrăşăminte minerale a înregistrat o creştere de 100%, ajungînd ca în 1965 să se producă peste 40 mil. t.**

Cu toate acestea, necesarul de îngrăşăminte este încă departe de a fi acoperit. Astfel, considerînd 100 kg îngrăşăminte în substanţa activă necesare să se încorporeze la un hectar şi ţinînd seamă că în prezent suprafaţa cultivată pe plan mondial este de circa 1,5 miliarde hectare, rezultă că necesarul de îngrăşăminte este acoperit de producţia actuală abia în proporţie de 30%. Avînd în vedere creşterile prevăzute ale capacităţilor de producţie ale îngrăşămintelor chimice, se apreciază că în anul 1980 nevoile de substanţe nutritive ale suprafeţelor cultivate în prezent vor fi acoperite în proporţie de circa 60%.

Ţinînd seamă de această situaţie, utilizarea raţională a îngrăşămintelor apare ca o necesitate obiectivă, motiv pentru care se impune cunoaşterea cît mai precisă a legăturilor dintre utilizarea îngrăşămintelor chimice şi dezvoltarea plantelor ce se cultivă.

În vederea obţinerii recoltelor maxime posibile, este necesar ca, în primul rînd, să se cunoască contribuţia îngrăşămintelor chimice la obţinerea recoltelor şi apoi, pe această bază, să se determine dozele optime de încorporat din punct de vedere biologic.

Tabela 1

Nr. crt.	Cultura	Tone substanţă activă			
		N	P_2O_5	K_2O	Total
1	Grîu şi secară	172 174	78 434	81 304	331 912
2	Porumb	207 548	82 786	231 451	521 785
3	Plante uleioase	38 608	25 400	155 448	219 456
4	Sfeclă de zahăr	13 860	6 426	19 530	39 816
5	Cartofi	12 406	6 433	30 237	49 076
6	Legume	21 012	8 034	31 930	60 976
7	Plante de nutreţ	102 288	17 152	76 372	195 812
8	Viţă de vie	23 880	13 850	27 462	65 192
9	Fîneţe şi păşuni naturale	27 000	7 000	10 000	44 000
10	Altele	46 574	16 608	40 910	104 092
	Total	665 350	262 123	704 644	1 632 117

* Datele au fost obţinute prin recalcularea la nivelul anului 1964 a datelor prezentate în volumul «Agrochimia», de D. Davidescu, Bucureşti, Editura agrosilvică, 1963.

** N.P.K.S. Abstracts, **51**, mart. 1966.

Determinarea corelației existente între îngrășămintele încorporate în sol și recoltele obținute

Pînă în prezent contribuția îngrășămintelor chimice la creșterea recoltelor a fost cercetată și stabilită experimental, fără să existe elaborată o relație care să exprime legătura cantitativă existentă între recolta obținută și cantitatea de îngrășăminte consumată în acest scop. Este evident că elaborarea unei asemenea relații sprijină acțiunea de determinare a dozelor optime de îngrășăminte de încorporat în sol.

Pe baza datelor obținute din experiențele efectuate la Institutul de cercetări cereale și plante tehnice-Fundulea, cu porumbul Minhybrid 511, cultivat pe cernoziom mediu levigat, se va încerca în cele ce urmează rezolvarea acestei probleme. Datele cifrice prezentate în tabela 2 (coloanele X și Y) se referă la recolta obținută în 1961 pe diferite loturi experimentale cu cantități variabile de îngrășăminte chimice. Deoarece analiza se referă la realizările obținute în același an — deci în aceleași condiții atmosferice — și pe același sol, se poate admite că, cu excepția dozelor de îngrășăminte, ceilalți factori de vegetație au avut aceeași influență asupra creșterii recoltei de porumb, astfel că pentru scopul urmărit se poate renunța la includerea lor în calcul.

După mai multe încercări, s-a ajuns la concluzia că relația dintre X și Y este cel mai bine reprezentată printr-o curbă parabolică.

Calculînd, pe baza datelor din tabela 2, expresia analitică a acestei curbe, se poate constata că ea corespunde într-adevăr cu aceea a unei parabole, și anume:

$$Y' = 44 + 3{,}02\ X - 0{,}068\ X^2, \qquad (1)$$

în care:

Y' este recolta de porumb obținută din calcul și exprimată în chintale/ha ;

X — îngrășăminte administrate exprimate în zeci de kg la ha.

Proprietățile caracteristice ale acestei parabole sînt:

Coeficientul de corelație	$R = 0{,}93885$
Abaterea-standard	$Sy = 1{,}35$ chintale la ha
Eroarea relativă	$Er = 1{,}83\%$

Coeficientul de corelație, R, fiind foarte apropiat de 1, arată că între variația cantității de îngrășăminte administrate și creșterea recoltei există o legătură aproape funcțională. Corelația fiind pozitivă, înseamnă că pînă la un punct maxim unei variații a lui X în sens pozitiv îi corespunde o variație a lui Y' în același sens.

În concluzie, ecuația (1) permite, cu o eroare relativă de 1,83% și cu o abatere-standard de 1,35 chintale la hectar să se calculeze recolta ce se poate aștepta în urma încorporării în sol a unei cantități de îngrășăminte.

Pe de altă parte, forma parabolică a curbei B din figura 1, trasată pe baza datelor rezultate din calcul, scoate în evidență faptul că administrarea îngrășămintelor influențează pozitiv recolta de porumb numai pînă la o anumită limită, după care recolta începe să scadă. Astfel se poate deduce că există o doză optimă de îngrășăminte, căreia îi corespunde o recoltă maximă de porumb, după care aceasta începe să scadă.

Tabela 2

Nr. crt.	Variante	Îngrășăminte minerale încorporate în sol, exprimate în substanță activă (în zeci kg la ha)	Producția de porumb boabe (în sute kg la ha)	
			obținută din experimentare	obținută din calcul
		X	Y	Y'
1	Sol neîngrășat	0	59	44,0
2	Varianta 1	10	69	67,4
3	Varianta 2	15	72	74,0
4	Varianta 3	20	77	77,2
5	Varianta 4	30	74	73,4

Doza optimă de îngrășăminte se află ușor, determinînd valoarea maximă a ecuației (1), prin calcularea primei derivate de X. Se obține:

$X_{max} = 22{,}2$ (zeci kg de îngrășăminte).

Înlocuind această valoare în ecuația (1), se obține:

$Y'_{max} = 77{,}53$ (chintale porumb),

adică, cu o cantitate de 222 kg îngrășăminte încorporate, se obține, în condițiile date și pe solul experimentat, o recoltă de 7 753 kg porumb boabe la hectar.

Curbele din figura 1, ca și datele cuprinse în coloanele Y și Y' din tabela 2, arată că valorile obținute pe calea observării directe și cele calculate sînt foarte apropiate, diferența dintre cele două maxime fiind de numai 0,99%. Lipsa unei suprapuneri a celor două curbe din figura 1 se datorește influențelor întîmplătoare proprii fenomenelor biologice.

Figura 1 ilustrează că relația (1) poate fi utilizată pentru aproximarea cantitativă a recoltei ce se poate obține cu doze variabile de îngrășăminte, precum și pentru calcularea cantității de îngrășăminte necesare obținerii unei recolte maxime.

Termenul liber al ecuației reprezintă fertilitatea naturală a solului, deoarece, dacă se consideră $X=0$ (adică nu se aplică îngrășăminte), se obține $Y' = 44$. Aceasta înseamnă că, dacă nu s-ar administra îngră-

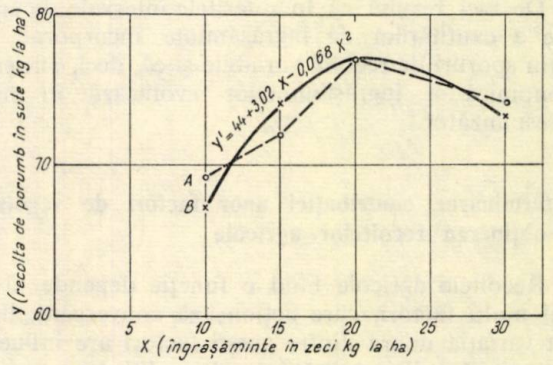


Fig. 1:

A — curba trasată pe baza datelor rezultate din experimentare; *B* — curba trasată pe baza datelor rezultate din calcul.

şăminte, solul respectiv ar produce numai 44 chintale de porumb boabe la hectar. Spre deosebire de acest calcul, proba-martor (solul neîngrăşat) arată că s-au obţinut 59 chintale de porumb boabe la hectar (tabela 2). Diferenţa dintre aceste două recolte poate fi explicată atît prin îmbunătăţirea structurii solului, ca urmare a cultivării lui în timp, cît şi prin faptul că elementele nutritive încorporate în sol în anii precedenţi şi-au manifestat acţiunea şi în anul la care se referă această lucrare. De asemenea, în anii precedenţi, pe terenurile experimentale au fost cultivate şi alte plante, ceea ce contribuie la îmbunătăţirea fertilităţii solului. Acest aspect al problemei ar putea face obiectul unui studiu separat.

În acest sens, Marx arată că lucrările solului îi „modifică compoziţia fizică şi în parte chiar pe cea chimică", motiv pentru care „pămîntul . . . se ameliorează fără încetare, dacă este tratat cum trebuie" *.

Din datele experimentale, ca de altfel şi din proprietăţile generale ale unei curbe parabolice, rezultă că recolta obţinută nu creşte în acelaşi ritm cu cantităţile de îngrăşăminte chimice încorporate. Acest fapt se poate pune în evidenţă prin analiza influenţei pe care o are introducerea în sol a aceleiaşi cantităţi suplimentare de îngrăşăminte, dar adăugată la cantităţi iniţiale diferite. Astfel, în exemplul menţionat, se va determina care este influenţa încorporării în sol a unei cantităţi de 50 kg de îngrăşăminte la hectar, adăugate într-un caz la 100 kg administrate iniţial şi, în celălalt caz, adăugate la 150 kg de îngrăşăminte chimice. Calculînd se obţine:

$$Y'_{150} - Y'_{100} = 6{,}6 \text{ chintale}$$

şi:

$$Y'_{200} - Y'_{150} = 3{,}2 \text{ chintale},$$

adică mărirea cantităţii de îngrăşăminte chimice încorporate de la 100 la 150 kg la hectar duce la creşterea recoltei de porumb boabe cu 6,6 chintale, pe cînd creşterea cantităţii de îngrăşăminte de la 150 la 200 kg la hectar determină o creştere a recoltei cu numai 3,2 chintale de porumb boabe. În exprimare valorică se deduce că aceeaşi doză suplimentară de îngrăşăminte în sumă de 111 lei (50 kg de îngrăşăminte) are drept consecinţă obţinerea unui spor de recoltă de 759 lei în prima variantă şi de 368 lei în a doua variantă de îngrăşare.

De aici rezultă că în diferitele intervale de creştere a cantităţilor de îngrăşăminte încorporate se obţin sporuri de recoltă variabile şi că, deci, eficienţa economică a îngrăşămintelor evoluează în mod corespunzător.

Determinarea contribuţiei unor factori de vegetaţie la obţinerea recoltelor agricole

Recoltele agricole fiind o funcţie dependentă de mai mulţi factori, care acţionează convergent, lipsa sau variaţia unora dintre aceşti factori are influenţe asupra mărimii şi calităţii recoltei obţinute.

Ca urmare, din cauza interdependenţei acestor factori, metoda experimentală clasică, potrivit căreia

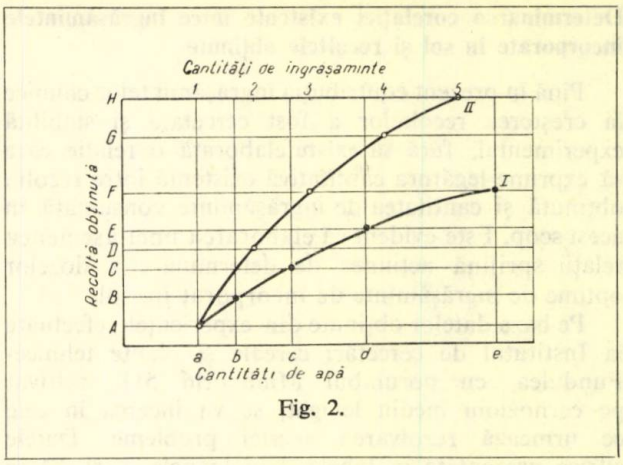


Fig. 2.

se urmăresc rezultatele variaţiei succesive a cîte unui factor, nu poate duce la rezultate concludente. Un exemplu simplificat, care se referă la doi factori posibil de variat în mod succesiv, va ilustra această afirmaţie.

Curba *I* din figura 2 se referă la influenţa creşterii cantităţii de apă asupra recoltei ce se obţine menţinînd constante cantităţile de îngrăşăminte, iar curba *II*, la influenţa creşterii cantităţii de îngrăşăminte asupra mărimii recoltei cercetate, menţinînd constante cantităţile de apă.

În ambele cazuri s-au admis cîte cinci variaţii ale celor doi factori exemplificaţi. În primul caz s-a obţinut maximum de recoltă în punctul *F*, iar în al doilea în punctul *H*.

Din aceste curbe nu se poate obţine o informaţie cu privire la cantitatea de recoltă, care se poate obţine prin variaţia simultană a celor doi factori de vegetaţie analizaţi. Pentru a determina influenţa concomitentă a celor cinci variaţii ale cantităţilor de îngrăşăminte şi de apă asupra recoltei, este necesar un număr de $5^2 = 25$ experimentări.

În cazul în care numărul factorilor a căror acţiune se urmăreşte va creşte, se va mări şi numărul experimentărilor necesare. Astfel, luînd în considerare cinci factori de vegetaţie şi admiţînd cîte şase variaţii ale fiecăruia dintre ei, pentru cercetarea tuturor variantelor rezultate din combinarea lor ar fi necesar un număr de $6^5 = 7\,776$ experimentări, număr care creează serioase dificultăţi chiar în condiţii de laborator.

Această problemă nu poate fi rezolvată nici pe cale grafică, deoarece reprezentarea unei funcţii avînd un număr mai mare de trei variabile independente depăşeşte posibilitatea de reprezentare grafică în spaţiul neeuclidian.

Importanţa determinării influenţei cantitative a fiecărui factor de vegetaţie, deci a ponderii lor asupra creşterii şi dezvoltării plantelor utile, reiese din faptul că, pe de o parte, permite ca, în funcţie de datele posibile de prevăzut privind factorii de vegetaţie, să se poată face aprecieri asupra recoltelor aşteptate, iar pe de altă parte să se facă aprecieri de natură economică asupra influenţei acelor factori de vegetaţie care în stadiul actual de dezvoltare a ştiinţei pot fi dirijaţi de agrotehnica modernă. De

* Karl Marx. Capitalul, III, partea a II-a, cartea a III-a, Editura de stat pentru literatură politică, 1955, p. 704.

Tabela 3

Nr. crt.	Anul	Recolta medie la ha, chintale	Îngrăşăminte chimice în substanţă brută, chintale la ha	Precipitaţii, mm		Temperatura medie, °C	
				luna noiembrie	luna aprilie	luna ianuarie	luna aprilie
		Y	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
1	1957	19,57	0,53	27,2	43,7	—2,4	11,1
2	1958	23,40	1,36	27,7	118,1	—1,1	9,1
3	1959	18,00	2,20	21,7	11,6	—1,5	11,7
4	1960	21,04	4,10	51,6	39,8	0,4	10,4
5	1961	29,38	5,90	48,3	57,6	—2,9	13,9
6	1962	19,01	4,90	41,5	67,9	—2,3	11,8
7	1963	26,20	5,70	68,5	24,5	—8,6	10,0
8	1964	25,06	5,28	11,6	34,6	—5,4	12,3

exemplu, pentru a verifica posibilitatea de rezolvare pe cale matematică a acestei probleme, au fost alese datele obţinute de la GA.S. Ciorogîrla — Regiunea Bucureşti. Datele analizate la această gospodărie se referă la recolta de grîu obţinută în diferite condiţii meteorologice şi cu diferite doze de îngrăşăminte într-o perioadă de opt ani consecutivi (1957—1964).

În cazul analizat trebuie rezolvată funcţia:

$$Y_i = f(X_{1i}, X_{2i}, X_{3i}, X_{4i}, X_{5i}) \qquad (2)$$

prin găsirea expresiei analitice a acestei funcţii, în care:

Y_i este recolta medie anuală de grîu, chintale/ ha;

X_{1i} — îngrăşăminte chimice în substanţă brută, / chintale/ha ;

X_{2i} — precipitaţii atmosferice în luna noiembrie a anului precedent recoltării grîului, mm ;

X_{3i} — precipitaţii atmosferice în luna aprilie a anului de recoltare, mm ;

X_{4i} — temperatura medie a lunii ianuarie, °C ;

X_{5i} — temperatura medie a lunii aprilie, °C.

$$(i = 1,\ 2,\ 3 \ldots . 8).$$

Datele iniţiale de calcul sînt prezentate în tabela 3.

Calculînd cu aceste date, se obţine expresia analitică a funcţiei (2) sub forma ecuaţiei de regresie:

$$Y = 5{,}0243 + 0{,}4666\ X_1 + 0{,}0366\ X_2 + 0{,}0576\ X_3 - \\ - 0{,}7019\ X_4 + 0{,}8500\ X_5 \qquad (3)$$

Coeficienţii acestei ecuaţii arată că:

— la o creştere cu un chintal în medie a cantităţii de îngrăşăminte chimice, recolta de grîu va creşte în medie cu 0,47 chintale la hectar ;

— la o creştere cu 10 mm a precipitaţiilor medii ale lunii noiembrie a anului în care s-a semănat grîul, media recoltei de grîu va fi mai mare cu 0,37 chintale la hectar ;

— la o creştere cu 10 mm a precipitaţiilor medii ale lunii aprilie a anului de recoltare, media recoltei de grîu va creşte cu 0,57 chintale la hectar ;

— la scăderea cu un grad a temperaturii medii a lunii ianuarie, media recoltei de grîu va spori cu 0,70 chintale la hectar ;

— la o creştere cu un grad a temperaturii medii a lunii aprilie, media recoltei de grîu va fi mai mare cu 0,85 chintale la hectar.

În aprecierea influenţelor determinate de variaţia coeficienţilor ecuaţiei (3) trebuie ţinut seamă de faptul că factorii de vegetaţie au o acţiune concomitentă şi deci conjugată la obţinerea recoltei şi că variaţia acestor factori este limitată de optimul biologic determinat de nevoile de dezvoltare a plantelor.

Caracteristicile ecuaţiei de regresie calculată (3) sînt:

Coeficientul de corelaţie	$R = 0{,}79439$
Abaterea-standard	$Sy = 2{,}26$ chintale la ha
Eroarea relativă	$Er = 9{,}96\%$

Coeficientul de corelaţie, R, arată că între recolta de grîu şi factorii de vegetaţie analizaţi există o corelaţie suficient de strînsă şi că factorii vegetativi, care au influenţat recolta de grîu la G.A.S. Ciorogîrla în anii 1957—1964, au fost incluşi în calcul în proporţie de 79,44%.

De asemenea, abaterea-standard Sy şi eroarea relativă Er arată că, în condiţiile de reproductibilitate a factorilor de vegetaţie aferenţi perioadei analizate, se poate aprecia recolta de grîu ce se poate obţine cu o eroare de 9,96% sau cu o abatere-standard de 2,26 chintale la hectar.

Înlocuind în ecuaţia de corelaţie (3) pe X_1, $X_2 \ldots$ X_5 cu valorile respective din tabela 3, aferente perioadei 1957—1964, se obţin valorile calculate ale lui Y' (recoltele calculate). Concordanţa dintre datele calculate şi datele observate rezultă din comparaţia valorilor lui Y şi Y' din tabela 4, precum şi din compararea curbelor din figura 3.

Rezultatul cel mai important al calculelor efectuate este că ele permit determinarea mărimii procentuale a contribuţiei fiecărei variabile independente (X_1, $X_2 \ldots . X_5$) la formarea valorii variabilei dependente Y, adică în ce măsură factorii de vegetaţie analizaţi contribuie la obţinerea recoltei de grîu.

Calculînd, se obţin mărimile* contribuţiei fiecărui factor de vegetaţie analizat (tabela 5), în condiţiile existente la G.A.S. Ciorogîrla.

Din datele prezentate în tabela 5 rezultă că la obţinerea recoltei de grîu în condiţiile existente la G.A.S. Ciorogîrla, ponderea cea mai mare a avut-o temperatura medie a lunii ianuarie, urmînd în ordinea importanţei îngrăşămintele chimice.

În aprecierea acestor rezultate trebuie însă avut în vedere că cantităţile de îngrăşăminte chimice utilizate la această gospodărie au fost insuficiente, ele variind de la 0,53 chintale în 1957 la 5,90 chintale în 1961, exprimate în substanţă brută, ceea ce corespunde unor cantităţi de substanţă activă de 0,17 chintale şi respectiv de 1,47 chintale la hectar. Rezultă că în medie în cei opt ani cercetaţi s-a încorporat anual la fiecare hectar 0,94 chintale de îngrăşăminte chimice exprimate în substanţă activă.

Faptul că în perioada 1957—1964 la G.A.S. Ciorogîrla nu s-au încorporat cantităţile de îngrăşăminte chimice corespunzătoare satisfacerii nevoilor integrale de fertilizare a solului a fost verificat prin

* Aceste mărimi se notează cu ß însoţit de un indice, corespunzător indicilor respectivi ai lui X.

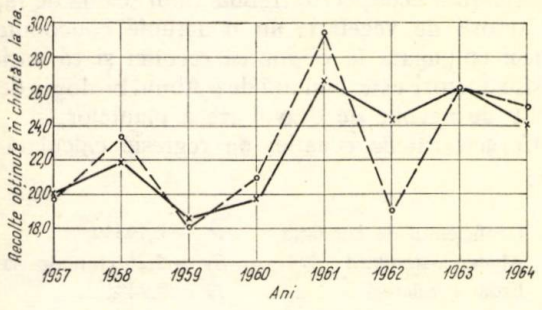


Fig. 3:
---- curba trasată pe baza datelor rezultate din observare; —— curba trasată pe baza datelor rezultate din calcul.

Tabela 4

Nr. crt.	Anul	Y	Y'	Nr. crt.	Anul	Y	Y'
1	1957	19,6	19,90	5	1961	29,4	26,71
2	1958	23,4	21,98	6	1962	19,0	24,38
3	1959	18,0	18,51	7	1963	26,2	26,24
4	1960	21,0	19,68	8	1964	25,1	24,14

Tabela 5

Notația	Valoarea	Ponderea relativă, %
β_1	0,14888	24,1
β_2	0,05860	9,5
β_3	0,06339	10,3
β_4	0,25544	41,2
β_5	0,09248	14,9
$\Sigma\beta$	0,61879	100,0

urmărirea analizelor efectuate de către Laboratorul de agrochimie — București în scopul determinării compoziției chimice a solurilor aparținînd acestei gospodării și pentru precizarea în consecință a cantităților optime de substanțe nutritive de încorporat. Din aceste lucrări a rezultat că se poate recomanda utilizarea unei cantități maxime de 1,56 chintale de îngrășăminte chimice la hectar (în substanță activă), ceea ce ar corespunde aproximativ cantității administrate în 1961, anul în care s-a obținut o recoltă de grîu de aproape 30 chintale la hectar.

Dintre cei cinci factori de vegetație cercetați, numai primul poate fi influențat în mod eficace de producătorul agricol prin încorporarea îngrășămintelor chimice. Dintre ceilalți factori, aprovizionarea cu apă a solului poate fi dirijată într-o măsură oarecare, dar factorul de temperatură nu poate fi influențat în prezent, la nivelul actual de dezvoltare a științei și tehnicii.

Față de aceste considerații, este interesant să se determine care este probabilitatea ca în condițiile de variație în cadrul unor anumite limite a factorilor naturali să se obțină la G.A.S. Ciorogîrla recolta de grîu calculată ca o medie a celor opt ani analizați (1957—1964) și eventual cu ce abatere.

În acest sens, din comparația factorilor de temperatură și precipitații, rezultați ca o medie a perioadei 1957—1964, și mediile respective ale acestor factori pe o perioadă anterioară de 60 de ani (1896—1955), a rezultat că cele mai mari variații ale acestora se încadrează în procentul maxim de 20%. Pe baza acestui rezultat s-a considerat că se poate accepta ca, în cadrul unui nivel de siguranță de 80%, care exprimă probabilitatea ca aceste condiții de mediu să se repete, să se determine care vor fi limitele în care va varia volumul producției de grîu.

Efectuînd calculele de dispersie și utilizînd distribuția lui Student pentru aprecierea rezultatelor unei selecții în cazul unui număr redus de observații, a rezultat faptul că, față de o recoltă medie calculată pentru perioada 1957—1964 de 22,69 chintale la hectar, recolta ce se va obține cu o probabilitate de 80% se va încadra în limitele: 22,67 și 22,83 chintale la hectar, adică, la nivelul de siguranță acceptat, abaterile producției probabile de grîu se vor încadra între limitele de + 0,61 și — 0,09%, față de recolta calculată ca o medie a celor opt ani analizați.

Concluzii

Această lucrare prezintă primele rezultate obținute de autor în cadrul unei analize mai cuprinzătoare, care este în curs, cu privire la calcularea eficienței economice a utilizării îngrășămintelor chimice.

Din calculele efectuate pînă în prezent și ale căror rezultate au fost prezentate în lucrare, se pot trage următoarele concluzii preliminare.:

1. Cu ajutorul analizei de regresie se pot determina și exprima atît legăturile cantitative existente între cantitățile de îngrășăminte încorporate și recoltele realizate, cît și mărimea contribuției îngrășămintelor chimice la obținerea recoltelor.

2. Coeficienții de corelație calculați dovedesc că între mărimile analizate există legături strînse.

3. Pe baza relațiilor stabilite se pot calcula recoltele corespunzătoare ce se pot obține ca urmare a încorporării în sol a unei cantități de îngrășăminte, precum și doza optimă din punct de vedere biologic.

4. Legătura dintre creșterea cantităților de îngrășăminte chimice administrate și recoltele obținute este de natură parabolică. Această constatare permite să se deducă, pe de o parte, că există o doză optimă de îngrășăminte chimice de încorporat în sol, iar pe de altă parte că în diferitele intervale de creștere a îngrășămintelor utilizate se obțin sporuri de recoltă variabile.

5. Calculele efectuate demonstrează că, pe lîngă posibilitatea determinării contribuției procentuale a factorilor de vegetație la obținerea recoltelor, se poate calcula care este probabilitatea ca, în condițiile de variație — în cadrul unor anumite limite — a factorilor de vegetație, să se obțină și o anumită recoltă și, eventual, care va fi mărimea abaterii.

M. Constantinescu, Georgeta Titirică, Albertina Alexandru, Silvia Sicoe şi M. Zapan

EFECTUL CÎMPULUI ELECTRIC ALTERNATIV ASUPRA SCHIMBULUI IONIC ÎN FUNCŢIE DE FRECVENŢĂ*

În lucrări anterioare [1, 2, 3] s-au studiat efectele tensiunilor de curent continuu şi de curent alternativ aplicat la doi electrozi de grafit aflaţi în afluent, de o parte şi de alta a coloanei de schimbător. În aceste condiţii apar curenţi şi polarizări ale electrozilor, care nu puteau fi evitate complet, încît influenţau efectul cîmpului electric asupra schimbului ionic.

Schema aparaturii, descrisă în această lucrare, constă dintr-un circuit în care un oscilator electronic de frecvenţă variabilă, de la 25 000 la 30 000 Hz, poate aplica tensiuni pînă la 10 V. În serie s-a pus şi coloana de cationit. Pentru a se obţine un efect cît mai pur al cîmpului electric asupra schimbului ionic la nivelul granulelor, s-au aplicat tensiuni cu ajutorul unui electrod exterior coloanei de cationit, care este aşezată în vas de sticlă, ceea ce împiedică polarizarea (fig. 1).

La exteriorul vasului de sticlă în care se află coloana de ionit există un electrod în formă de cilindru din aluminiu, iar în mijlocul coloanei de ionit este introdusă o baghetă de metal inoxidabil, care formează cel de-al doilea electrod. Distanţa între cilindru şi baghetă a fost de 1 cm. În acest montaj se poate considera efectul unui cîmp electric prin dielectric ca şi în cazul unui condensator.

De asemenea, direcţia cîmpului este perpendiculară pe direcţia curgerii afluentului pentru a nu fi influenţate mobilităţile ionilor în sensul curgerii (fig. 2).

În toate încercările s-a păstrat aceeaşi concentraţie a afluentului, de 57°d soluţie de $CaCl_2$, şi viteza de 50 ml/3 min, atît la cationiţii Vionit CS-3 şi CS-2 pentru schimbul ionic Na^+/Ca^{2+}, cît şi la Amberlite I.R. 120, cu shimb H^+/Ca^{2+}. S-a lucrat cu 5 g de CS-2, cu 4 g I.*R.* 120 şi 2,5 g CS-3, cu umidităţi egale.

S-au aplicat cîmpuri electrice alternative la tensiuni constante, de 2, 4, 6, 8 şi 10 V/cm, în funcţie de frecvenţele 25, 50, 100, . . . 1 000 Hz şi 5 000 . . . 30 000 Hz. S-au notat volumele de eluat, respectiv timpii la care apar ionii de calciu şi la care apare concentraţia iniţială pentru fiecare încercare. S-a notat în cursul fiecărei încercări — care dura în medie 3 ore — variaţia tensiunii şi a intensităţii. S-au regenerat cationiţii în acelaşi mod după fiecare încercare.

În diagrama din figura 3 se arată variaţia capacităţii utile de schimb între 4 şi 10 V/cm la frecven-

* Lucrare prezentată la Conferinţa republicană de chimie de la Timişoara, iunie 1966.

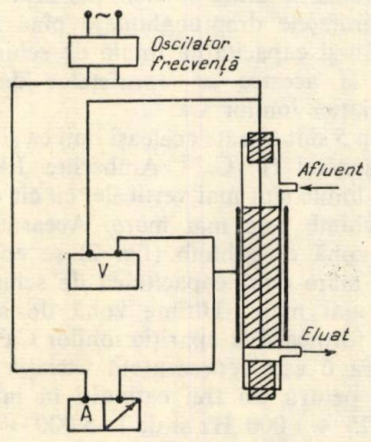


Fig. 1. Schema instalaţiei pentru studiul efectului cîmpului electric alternativ asupra ioniţilor.

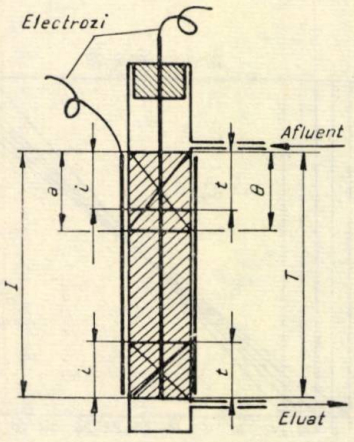


Fig. 2. Coloana de cationit cu aplicarea cîmpului electric alternativ:

i — înălţimea ultimei zone de schimb; *t* — timpul de epuizare corespunzător acestei zone.

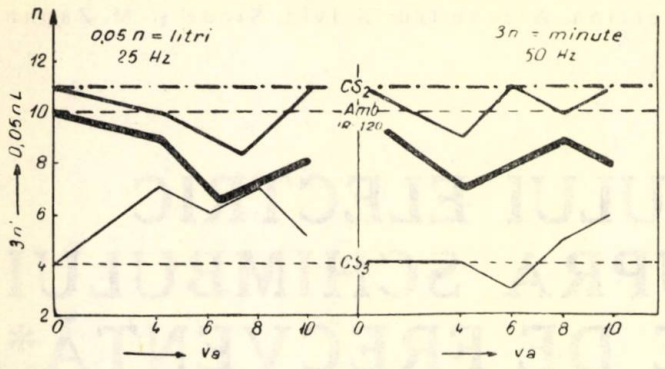


Fig. 3. Variația capacității utile de schimb (C_d) cu tensiunea aplicată (V_a) la frecvențele 25 și 50 Hz:
CS₂; Amberlite I.R. 120; CS₃.

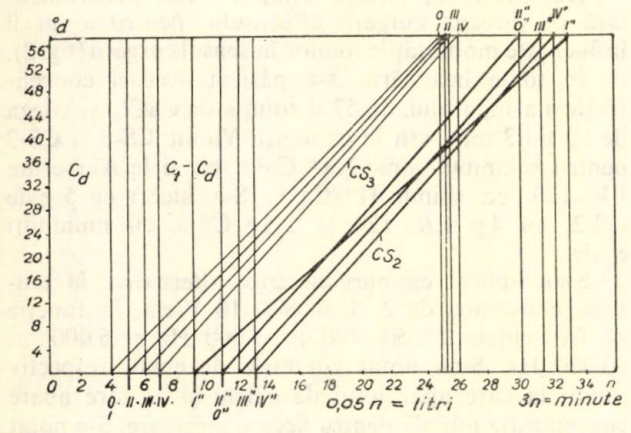


Fig. 4. Variația concentrației Ca^{2+} în eluat cu timpul t pentru Vionit CS-2 și CS-3:
n — numărul de balonașe a 50 cm³ eluat; C_d — capacitatea utilă; C_t — capacitatea totală.

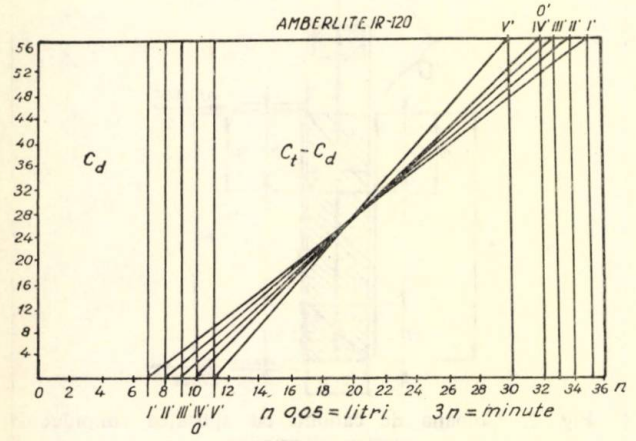


Fig. 5. Variația concentrației Ca^{2+} în eluat cu timpul t, pentru Amberlite I.R. 120:
n — numărul de balonașe a 50 cm³ eluat; C_d — capacitatea utilă; C_t — capacitatea totală.

țele 25 și 50 Hz pentru cele trei sorturi de cationit. Se arată că CS-3 prezintă creșteri apreciabile ale capacității de schimb de 75% pentru 4 și 8 V/cm la frecvența de 25 Hz, pe cînd la 50 Hz are o creștere de 50% la 10 V/cm, dar și o scădere de 50% la 6 V/cm.

Cationitul CS-2 are aceeași capacitate de schimb ca și fără tensiune la 10 V/cm cu 25 Hz, ca și la 6 și 10 V/cm cu 50 Hz, dar prezintă scăderi de 30% la 7 V/cm cu 25 Hz și 20% la 4 V, precum și 10% la 8 V/cm cu 50 Hz. Tot astfel, Amberlite I.R. 120 arată scăderi de 10—30% la 25 Hz și tot astfel la 50 Hz.

În figurile 4 și 5 sînt indicate cu cifrele 0, I, II, III, IV și V capacitățile de schimb la care corespunde cîte o serie de frecvențe și care sînt date în tabela 1.

Tabela 1

FRECVENȚELE CARE CORESPUND LA ACEEAȘI CAPACITATE DE SCHIMB

Vionit CS-3

I,0	50	300	500	600				
II		12	45	70	230	400	700	1 000
III	20	35	80	165	800	900		
IV	25	100						

Amberlite I.R. 120

I′	50	450	700	900				
II′	35	85	385	500	660	750	850	950
III′	25	125	325	550	625	800	1 000	
IV′,0	160	260						
V′	200							

Vionit CS-2

I″	50	500	700			
II″, 0		125	300	430	900	
III″	165	250	400			
IV″	200					

În figura 4 sînt trasate liniile între apariția primilor ioni de Ca^{2+} și apariția concentrației inițiale în eluat pentru cationitul CS-3 și CS-2, grupate pe frecvențele care dau aceeași capacitate utilă de schimb.

În diagramă se arată capacitățile utile de schimb C_d din suprafețele dreptunghiulare pînă la apariția ionilor Ca^{2+} și capacitățile totale de schimb C_t prin adăugarea la acestea a suprafețelor de deasupra liniilor variației ionilor Ca^{2+}.

În figura 5 sînt trasate aceleași linii ca și în figura 4 pentru cationitul H^+/Ca^{2+} Amberlite I.R. 120. Se observă că liniile sînt mai verticale, cu cît capacitatea utilă de schimb este mai mare. Aceasta înseamnă că ultima zonă de schimb (fig. 2) se epuizează cu viteză mai mare dacă capacitatea de schimb a ionitului este mai mare. Ultima zonă de schimb din coloană se formează la apariția ionilor Ca^{2+} în eluat.

În figura 6 este reprezentată variația capacității de schimb pentru cei trei cationiți în intervalul de frecvențe 25 → 1 000 Hz și de la 5 000 → 30 000 Hz cu aplicare de 4 și 6 V/cm.

Liniile de capacitate utilă se prezintă în intervalul 0 → 1 000 Hz similar cu două zone de unde amortizate succesiv, pentru fiecare cationit, atît la 4 cît

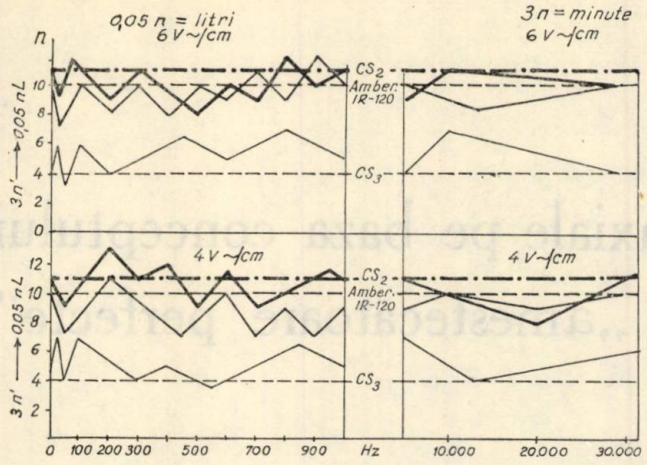


Fig. 6. Variația capacității utile de schimb, C_d, cu frecvența, Hz, la 4 și 6 V, pentru cationiții Vionit CS-2; Amberlite I.R.120 și Vionit CS-3:
——— CS_2; ——— Amberlite I.R.120; ——— CS_3.

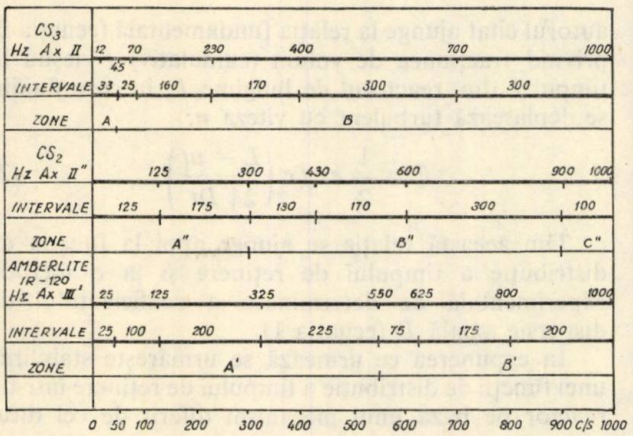


Fig. 7. Variația capacității utile de schimb pe zone de frecvență pentru cationiții Vionit CS-3, Amberlite I.R.120 și Vionit CS-3.

și la 6 V/cm. Cele două zone sînt de mărimi diferite. Aceasta se constată dacă se consideră axele care întretaie liniile în cele mai multe puncte.

Astfel, la 4 V/cm (fig. 7):

— pentru CS-3, cele două zone succesive de frecvență sînt 0 → 45 Hz (A) 45 → 1 000 Hz (B);

— pentru CS-2 sînt 0 → 300 Hz (A'') 300 → 900 Hz (B'') și după 900 Hz începe a treia zonă (C'');

— pentru Amberlite I.R. 120, zonele sînt 0 → 550 Hz (A') și 550 → 1 000 Hz (B').

Se observă că prima zonă (A) de 45 Hz pentru Vionit CS-3 corespunde pentru CS-2 la 300 Hz și pentru Amberlite I.R. 120 la 550 Hz, pe cînd zonele B variază invers ca mărime.

Pentru intervale de frecvență mari, 5 000 → 30 000 Hz, efectul cîmpului la 4 și 6 V/cm variază mult mai puțin.

Concluzii

Din această lucrare rezultă că efectul frecvenței de 0—30 000 Hz a unui cîmp electric alternativ asupra capacității de schimb pentru o soluție cu aceeași concentrație și aceeași viteză de curgere a afluentului variază cu natura cationitului și cu mărimea cîmpului electric aplicat (0 → 10 V/cm).

În funcție de frecvență se obțin variații ale capacității de schimb de forma unor unde amortizate cu zone de frecvență specifice pentru natura cationitului și mărimea cîmpului. Se constată că ioniții mai activi Vionit CS-2 și Amberlite I.R. 120 dau zone comparabile ca mărime și diferite de Vionit CS-3, care are capacitatea mult mai mică.

Astfel, diagramele capacitate de schimb — frecvență ar putea deveni diagrame de calitate. De asemenea, cunoașterea lor ar servi pentru a mări capacitatea de schimb cu ajutorul cîmpului electric alternativ la anumite frecvențe.

Metoda de lucru permite utilizarea ei în instalațiile existente fără modificări constructive.

Bibliografie

1. Zapan, M., Constantinescu, M. și Vrăbiescu, E. În: Rev. Chim., nr. 6, 1960, p. 319.
2. Constantinescu, M., Vrăbiescu, E., Andreescu, V. și Zapan, M. În: Rev. Chim., **16**, nr. 1, 1965, p. 35.
3. Constantinescu, M., Titiriçă, G., Andreescu, V., Vrăbiescu, E. și Zapan, M. În: Bul. I.P.G.G. nr. 15, 1966.
4. Griessbach, R. Austauschadsorbtion in Theorie u. Praxis. Akademie Verlag, Berlin, 1957.
5. Ionescu, D. T. Schimbătorii de ioni, Ediția a II-a, București, Editura tehnică, 1964.
6. Helferich, Ion Exchange Resins, Mc Graw-Hill Comp., New York, 1962.
7. Spiegler, K. S. Ion Exchange Technology, New York, 1959.

I. V. Robu

Asupra teoriei dispersiei axiale pe baza conceptului de „amestecătoare perfecte"

Studiul experimental al vitezei de reacție, respectiv al gradului de conversie în funcție de timp se efectuează de obicei în sistem discontinuu (autoclavă). Utilizarea datelor astfel obținute la proiectarea unui reactor continuu pune problema « timpului de reținere» (ședere) a reactanților în sistemul continuu, deoarece — ca și în sistemul discontinuu — gradul de conversie va fi o funcție de timpul de reținere.

Fie că reacția are loc în autoclavă după o ecuație cinetică teoretică (de ordinul 1, 2 etc.), fie că funcția conversie-timp este empirică, stabilirea timpului de reacție în reactorul continuu pe baza acestor date de cinetică a reacției constituie problema principală în proiectarea reactorului continuu. Deoarece agitarea masei reactanților este necesară în toate cazurile (pentru mărirea suprafeței de contact, evitarea supraîncălzirii etc.), aceasta trebuie să fie asigurată și în operația realizată în reactorul continuu. În cazul unui reactor tubular, problema agitării se poate rezolva mărind turbulența fluxului prin mărirea vitezei în tub, prin introducerea unor șicane, pat fix etc. În ambele cazuri are loc — în afară de amestecarea fluidului perpendicular pe direcția curgerii — și o amestecare paralelă cu direcția curgerii, elementele fluxului deplasîndu-se înainte și înapoi; rezultatul acestei deplasări este că o parte din fluid părăsește zona de reacție înainte de timpul cerut de cinetica reacției, iar altă parte după. Drept urmare, o parte a masei de reacție va avea « vîrsta» mai mică decît cea cerută de funcția conversie-timp, deci va fi incomplet reacționată; altă parte va avea vîrsta mai mare și va suferi degradări. Vîrsta corectă, corespunzătoare timpului de staționare necesar completării reacției, o va avea numai o parte din masa reactanților. Este evident că, la volum constant, un element w de volum din alimentarea reactorului tubular va suferi în timpul trecerii prin zona de reacție aceleași transformări pe care le-ar suferi dacă elementul de volum ar fi reținut în autoclavă același timp (fig. 1).

Problema amestecării unui element de volum în timpul curgerii cu elemente dinaintea și dinapoia frontului său, numită și « dispersie axială», a fost rezolvată de D a n c k n w e r t s [1] pe baza mecanismului difuziunii turbulente, pentru care, după cum se știe, se admite mecanismul difuziunii moleculare. Integrînd ecuația generală a difuziunii între limite corespunzătoare:

$$D \cdot \frac{\partial c^2}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}, \qquad (1)$$

autorul citat ajunge la relația fundamentală (ecuația 2) privind fracțiunea de volum (cumulativ) F ieșită la timpul t din reactorul de lungime L, în care fluidul se deplasează turbulent cu viteza u:

$$F = \frac{1}{2} erfc \left(\frac{L - ut}{2\sqrt{Dt}} \right) \qquad (2)$$

Din această relație se ajunge apoi la funcția de distribuție a timpului de reținere și la o metodă experimentală de determinare a coeficientului de dispersie axială D (ecuația 1).

În expunerea ce urmează se urmărește stabilirea unei funcții de distribuție a timpului de reținere într-un reactor pe baza unui mecanism diferit de cel difu-

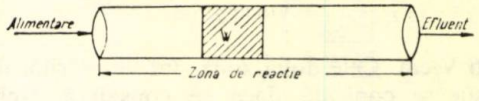


Fig. 1. Deplasarea « piston» a unui element de volum în reactorul tubular.

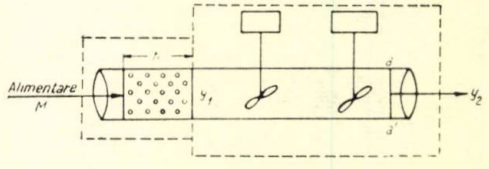


Fig. 2. Reactor tubular cu 2 amestecătoare perfecte.

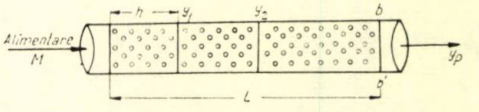


Fig. 3. Reactor tubular cu p amestecătoare perfecte.

zional, și anume pe baza conceptului amestecătorului perfect, adică a lungimii de tub necesară realizării unei amestecări perfecte a fluidului în mișcare.

Din compararea funcțiilor de distribuție a timpului de reținere obținute pe baza celor două modele de mecanisme — difuzional și cu amestecătoare —, precum și din compararea cu date experimentale, se va putea aprecia care din mecanisme oglindește mai fidel fenomenul de dispersie axială și se vor stabili limitele proprii fiecărui mecanism. Conceptul de amestecător perfect a fost introdus încă din anul 1935 [2], constînd într-un vas în care conținutul este perfect omogenizat cu ajutorul unui amestecător mecanic. În prezenta lucrare se consideră drept amestecător perfect o lungime de tub care realizează această omogenizare prin însești condițiile de turbulență proprii fluidului în mișcare. După cum într-o coloană de fracționare echilibrul lichid-vapori se stabilește la extremele lungimii de coloană echivalentă unui taler teoretic (sau unei unități de transfer de masă), tot așa se poate considera reactorul tubular ca fiind format dintr-un număr de amestecătoare teoretice (perfecte) caracterizate prin aceea că concentrația efluentului din fiecare amestecător variază după o anumită lege.

Se consideră două reactoare tubulare avînd aceeași secțiune, primul umplut cu granule pe o lungime h, echivalentă unui amestecător perfect (fig. 2), al doilea umplut pe toată lungimea cu aceleași granule (fig. 3). Fie v volumul liber din celula de lungime h și V volumul liber total al fiecărui reactor.

În reactorul din figura 2, fluidul din volumul lipsit de granule este puternic amestecat cu ajutorul unor palete, constituind și această porțiune a reactorului un amestecător perfect. În reactorul din figura 3, lungimii gh îi corespunde tot un amestecător perfect, iar volumul liber de granule $(V-v)$, corespunzînd lungimii $(L-h)$, formează $p-1=\frac{L-h}{h}$ amestecătoare perfecte. Dacă volumul v din ambele reactoare este ocupat de un fluid marcat, avînd concentrația y_0, iar volumul $(V-v)$ de un fluid nemarcat (dar miscibil cu fluidul marcat), se pune întrebarea: care este relația concentrație-timp pentru fluidul marcat la ieșirea din cele două reactoare (y_2 și y_p la secțiunile aa' și bb') dacă alimentarea ambelor reactoare se face cu fluid nemarcat și un debit constant M în unitatea de timp.

Întocmind un bilanț diferențial de material și notînd cu y_1 concentrația lichidului marcat la ieșirea din amestecătorul *1* din figura 2, se obține:

$$y_1 M\mathrm{d}t + \mathrm{d}(v \cdot y_1) = 0, \qquad (3)$$

adică:

$$\frac{\mathrm{d}y_1}{y_1} = -\frac{M}{v}\mathrm{d}t.$$

Notînd cu y_0 concentrația inițială de fluid marcat (la $t=0$) în amestecătorul *1* și integrînd între limitele $y=y_0$ la $t=0$ și $y=y_1$ la $t=t$, se obține:

$$-\frac{M}{v}\int_0^t \mathrm{d}t = \int_{y_0}^{y_1}\frac{\mathrm{d}y_1}{y_1}\ ; \qquad (4)$$

de aici:

$$-\frac{M}{v}t = \ln\frac{y_1}{y_0},$$

adică:

$$y_1 = y_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{M}{v}\cdot t}.$$

Această relație redă variația concentrației lichidului marcat la ieșirea dintr-un amestecător perfect și deci reprezintă chiar legea variației concentrației efluentului dintr-un amestecător perfect.

Întocmind un bilanț similar pentru amestecătorul *2* din figura 2 și ținînd seamă de ecuația (4), rezultă: $y_1 M\mathrm{d}t = y_2 M\mathrm{d}t + \mathrm{d}[y_2(V-v)]$, în care y_2 este concentrația de lichid marcat la ieșirea din amestecătorul *2*. Înlocuind pe y_1 din (4), se obține:

$$\frac{\mathrm{d}y_2}{\mathrm{d}t} + \frac{M}{V-v}\cdot y_2 = y_0\frac{M}{V-v}\cdot \mathrm{e}^{-\frac{M}{V}\cdot t}.$$

Această ecuație diferențială liniară de ordinul întîi se rezolvă după metode convenționale, furnizînd:

$$y_2 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{M}{V-v}\cdot t} = y_0\frac{v}{2v-V}\cdot \mathrm{e}^{-t\left(\frac{M}{v}-\frac{M}{V-v}\right)} + \text{const.}$$

Deoarece la $t=0$, $y=0$, se obține valoarea constantei $= y_0\frac{v}{2v-V}$.

Înlocuind, rezultă:

$$y_2 = y_0\frac{v}{V-2v}\left(\mathrm{e}^{-\frac{M}{V-v}t} - \mathrm{e}^{-\frac{M}{v}\cdot t}\right). \qquad (5)$$

Notînd raportul $\frac{V}{v} = \frac{L}{h} = r$ și înlocuind în (5):

$$\frac{y_2}{y_0} = \frac{1}{r-2}\left(\mathrm{e}^{-\frac{M\cdot t\cdot r}{V(r-1)}} - \mathrm{e}^{-\frac{M\cdot t\cdot r}{V}}\right).$$

Notînd raportul $\frac{Mt}{V}$ cu θ parametru fără dimensiuni și înlocuind în (5′) rezultă:

$$\frac{y_2}{y_0} = \frac{1}{r-2}\left(\mathrm{e}^{-\frac{r}{r-1}\cdot\theta} - \mathrm{e}^{-r\cdot\theta}\right). \qquad (6)$$

Această ecuație reprezintă funcția de dispersie a concentrației la ieșirea din amestecătorul *2* din figura 2. Din $\frac{\mathrm{d}\left(\frac{y_2}{y_0}\right)}{\mathrm{d}\theta} = 0$ se găsește că funcția are un maxim la $\theta = \frac{r-1}{r(r-2)}\cdot\ln(r-1)$, pentru care ecuația (6) ia valoarea:

$$\left(\frac{y_2}{y_0}\right)_{\max} = \frac{1}{r-2}\left(\mathrm{e}^{-\frac{\ln(r-1)}{r-2}} - \mathrm{e}^{-\frac{(r-1)\ln(r-1)}{r-2}}\right).$$

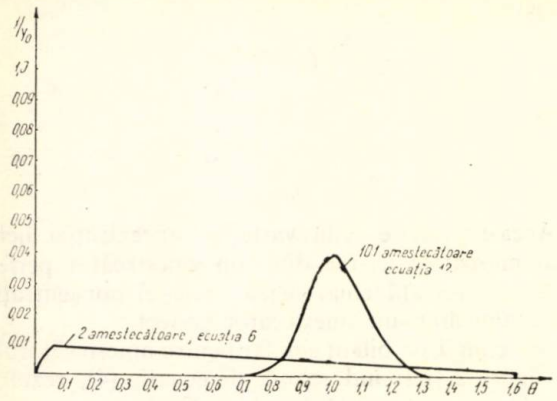


Fig. 4. Curba de dispersie a concentrației la ieșirea din reactorul cu 2, respectiv cu 101 amestecătoare perfecte.

În figura 4 este reprezentată ecuația (6) pentru raportul $\frac{V}{v} = r = 101$. Deoarece timpul mediu de reținere este $\frac{\text{volum}}{\text{debit}} = \frac{V}{M}$, iar $\theta = \frac{M}{V} \cdot t$, rezultă că $\theta = 1$ corespunde, pe curba din figura 4, timpului mediu de reținere în reactorul din figura 2.

Cantitatea Q din componentul marcat care a părăsit reactorul pînă la timpul t reiese din ecuația (5′):

$$Q_2 = (y_2)_{\text{mediu}} \cdot Mt = (y_2)_{\text{mediu}} \frac{Mt}{V} \cdot V = (y_2)_{\text{mediu}}\ \theta \cdot V$$

sau:

$$Q_2 = \left(\frac{y_2}{y_0}\right)_{\text{mediu}} \theta\, V y_0.$$

Dar:

$$\left(\frac{y_2}{y_0}\right)_{\text{mediu}} = \frac{1}{\theta}\int_0^{\theta} \frac{1}{r-2}\left(e^{-\frac{r}{r-1}\cdot\theta} - e^{-r\theta}\right)d\theta.$$

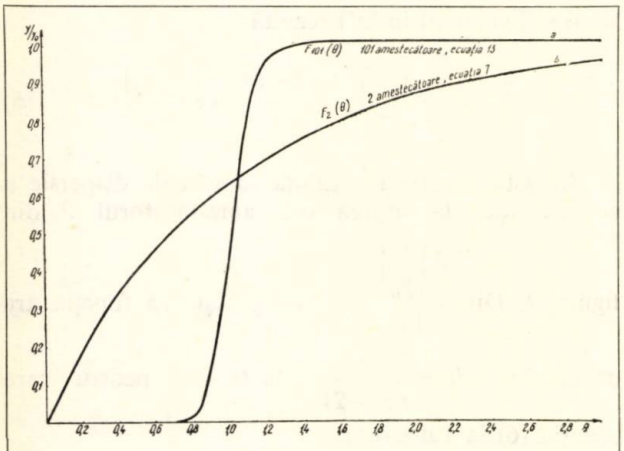


Fig. 5. Funcțiile cumulative: fracțiile volum ale componentei marcate care au părăsit reactorul la θ. Curba *a* se referă la $p = 101$; curba *b* la $p = 2$.

Înlocuind în expresia lui Q se obține:

$$Q = \frac{Vy_0}{r-2}\int_0^{\theta}\left(e^{-\frac{r}{r-1}\cdot\theta} - e^{-r\theta}\right)d\theta =$$

$$= Vy_0\int_0^{\theta}\frac{1}{r-2}\left(e^{-\frac{r}{r-1}\cdot\theta} - e^{-r\theta}\right)d\theta.$$

Se vede că integrala ecuației (6), adică suprafața de sub curba din figura 4, reprezintă chiar cantitatea din componenta marcată care a părăsit reactorul la θ. După cum reiese din figură, componenta marcată părăsește reactorul în proporții considerabile chiar din primele momente. Pînă la $\theta = 1$, adică pînă la valoarea timpului mediu de reacție, cea mai mare parte a componentei marcate a părăsit reactorul; neavînd vîrsta cerută, gradul de conversie va fi sub cel dorit. Dacă se notează fracțiunea volum din componenta marcată care a părăsit reactorul la θ cu $F_2(\theta)$, din ecuația de mai sus se obține:

$$F_2(\theta) = \frac{Q_2}{y_0 v} = \frac{Vy_0}{y_0 v}\int_0^{\theta}\frac{1}{r-2}\left(e^{-\frac{r}{r-1}\cdot\theta} - e^{-r\theta}\right)d\theta;$$

sau:

$$F_2(\theta) = \frac{r}{r-2}\int_0^{\theta}\left(e^{-\frac{r}{r-1}\cdot\theta} - e^{-r\theta}\right)d\theta =$$

$$= 1 - \frac{1}{r-2}\left[(r-1)\,e^{-\frac{r}{r-1}\cdot\theta} - e^{-r\theta}\right]. \qquad (7)$$

Această funcție cumulativă este redată în figura 5, curba *b*, din care se poate citi cantitativ proporția — ca fracțiune volum — a componentei marcate care a părăsit reactorul la orice valoare a lui θ și deci la orice timp t. Astfel, la $\theta = 1$, adică la timpul mediu de staționare $t = \frac{V}{M}$, se citește din figura 5, *b*, că 63% din componenta marcată, și deci din volumul amestecătorului *1*, a părăsit reactorul înainte de a fi ajuns la gradul de conversie dorit, iar 37% a staționat în reactor peste timpul necesar, suferind eventuale degradări.

Cu totul altfel se prezintă situația în cazul reactorului cu p amestecătoare perfecte (fig. 3).

Efectuînd bilanțuri diferențiale de material (pe componenta marcată) din amestecător în amestecător, rezultă pentru ieșirea din amestecătorul *1* a reactorului din figura 3:

$$y_1\, M dt + \mathrm{d}\,(v y_1) = 0;$$

integrînd între limitele corespunzătoare, se obține:

$$y_1 = y_0 \cdot e^{-\frac{M}{v}\cdot t}. \qquad (7')$$

Această ecuație, ca de altfel și relația (4), reprezintă variația concentrației de componentă marcată la ieșirea din amestecătorul *1* și este obligatorie pentru orice amestecător perfect.

Înlocuind un bilanț diferențial pentru ieșirea din amestecătorul *2*, se obține:

$$y_1\, M dt = y_2\, M dt + \mathrm{d}\,(v \,.\, y_2);$$

dar:

$$v = \frac{V}{p}, \qquad (7''),$$

în care p este numărul de amestecătoare perfecte

Înlocuind pe y_1 din (7') în (7''), rezultă:

$$y_0 \cdot e^{-\frac{Mp}{V} \cdot t} \cdot M dt = y_2 \, M dt + \frac{V}{p} \cdot dy_2,$$

sau:

$$y_0 \cdot e^{-\frac{Mp}{V} \cdot t} = y_2 + \frac{V}{Mp} \cdot \frac{dy_2}{dt}.$$

Integrînd între limitele $t = 0$ la $y_2 = 0$ și $t = t$ la $y_2 = y_2$, se obține:

$$y_2 = y_0 \left(\frac{Mp}{V} \cdot t \right) e^{-\frac{Mp}{V} t} \qquad (7''')$$

Bilanțul pentru amestecătorul *3* se scrie:

$$y_2 \, M dt = y_3 \, M dt + d\left(\frac{V}{p} y_3 \right).$$

Înlocuind pe y_2 cu valoarea din (7''') și integrînd între limitele corespunzătoare, rezultă:

$$y_3 = \frac{y_0}{2!} \left(\frac{Mp}{V} \cdot t \right)^2 \cdot e^{-\frac{Mp}{V} \cdot t}.$$

În mod analog, pentru ieșirea din reactorul *4* se obține:

$$y_4 = \frac{y_0}{3!} \left(\frac{Mp}{V} \cdot t \right)^3 e^{-\frac{Mp}{V} \cdot t}.$$

În general, la ieșirea din amestecătorul p, concentrația y_p va fi redată prin expresia:

$$y_p = \frac{y_0}{(p-1)!} \left(\frac{Mtp}{V} \right)^{p-1} e^{-\frac{M \cdot t \cdot p}{V}}$$

sau:

$$\frac{y_p}{y_0} = \frac{p^{p-1}}{(p-1)!} \cdot \theta^{p-1} \cdot e^{-p\theta} = \frac{p^p}{p!} \cdot \theta^{p-1} \cdot e^{-p\theta} \qquad (8)$$

deoarece:

$$\frac{Mt}{V} = \theta.$$

Ecuația (8) reprezintă funcția de dispersie a concentrației la ieșirea din reactorul cu p amestecătoare perfecte din figura 3. Formînd derivata 1 și anulînd, se obține:

$$\frac{d\left(\frac{y_p}{y_0}\right)}{d\theta} = \frac{p^{p-1}}{(p-1)!} [(p-1)\theta^{p-2} \cdot e^{-p\theta} - p\theta^{p-1} \cdot e^{-p\theta}] = 0.$$

De aci $\theta = 1 - \frac{1}{p}$.

Înlocuind în ecuația (8), rezultă:

$$\left(\frac{y_p}{y_0} \right)_{max} = \frac{(p-1)^{p-1}}{(p-1)!} \cdot e^{-(p-1)}.$$

Pentru valori mari a lui p, se poate aplica regula lui Stirling:

$$p! = p^p \cdot e^{-p} \sqrt{2\pi p},$$

obținînd:

$$\frac{y_p}{y_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi p}} \cdot \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)}. \qquad (9)$$

Înlocuind în ecuația (9) $\theta = 1 - \frac{1}{p}$, rezultă:

$$\left(\frac{y_p}{y_0} \right)_{max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi (p-1)}}. \qquad (10)$$

Tot în figura 4 este reprezentată și ecuația (9), în care $p = \frac{V}{v} = 101$.

Pentru a putea compara variația concentrației componentei marcate la ieșirea din cele două reactoare din figurile 2 și 3, raportul $\frac{V}{v} = 101$ este același pentru ambele. Se observă tendința de deplasare în «pachet», respectiv de curgere de tip «piston» la $p = 101$, față de dispersarea foarte accentuată la reactorul din figura 2, compus numai din două amestecătoare perfecte ($p = 2$). Este ușor de demonstrat și în acest caz că suprafața de sub curbă reprezintă chiar cantitatea din componenta marcată care a părăsit reactorul din figura 3 la θ. Se observă că — spre deosebire de reactorul din figura 2 — componenta marcată începe să părăsească reactorul din figura 3 abia la $\theta \approx 0{,}7$, iar pînă la $\theta \approx 1$, aproximativ 50% din componentă a părăsit reactorul; pînă la $\theta \approx 1{,}3$, și cealaltă jumătate a părăsit reactorul. Cu alte cuvinte, aproximativ 50% din componenta marcată are o vîrstă medie cu circa 30% mai mică, iar restul cu circa 30% mai mare decît cea dorită $\left(\theta = 1 = \frac{V}{M}\right)$; în reactorul din figura 3, gradul de conversie va fi deci mai mare, iar degradarea mai mică decît în cazul reactorului din figura 2.

Cantitatea de componentă marcată care a părăsit reactorul din figura 3 pînă la timpul t va fi:

$$Q_p = (y_p)_{mediu} \cdot Mt = (y_p)_{mediu} \cdot \frac{Mt}{V} \cdot V = (y_p)_{mediu} \cdot \theta V,$$

respectiv:

$$Q_p = \left(\frac{y_p}{y_0} \right)_{mediu} \cdot \theta V y_0.$$

Dar: $\left(\frac{y_p}{y_0} \right)_{mediu} = \frac{1}{\theta} \int_0^{\theta} \frac{p}{p!} \cdot \theta^{p-1} \cdot e^{-p\theta} \cdot d\theta;$

deci:

$$Q_p = V y_0 \frac{p^p}{p!} \int_0^{\theta} \theta^{p-1} \cdot e^{-p\theta} \cdot d\theta. \qquad (11)$$

Dacă se notează cu $F_p(\theta)$, fracțiunea volum a componentei marcate care a părăsit reactorul din figura 3 la θ, se obține *:

$$F_p(\theta) = \frac{Q_p}{y_0 v} = \frac{V y_0}{y_0 v} \cdot \frac{p^p}{p!} \int_0^{\theta} \theta^{p-1} \cdot e^{-p\theta} \cdot d\theta =$$

$$= p \frac{p^p}{p!} \int_0^{\theta} \theta^{p-1} \cdot e^{-p\theta} \cdot d\theta. \qquad (12)$$

Pentru valori mari a lui p, făcînd uz de regula lui Sterling, rezultă:

$$F_p(\theta) = \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \cdot \int_0^{\theta} \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)} \cdot d\theta. \qquad (13)$$

În figura 5 este redată această funcție cumulativă (13) pentru $p = \frac{V}{v} = 101$. Comparînd funcțiile $F_2(\theta)$ și $F_p(\theta)$, se constată că o importantă parte din componenta marcată a staționat în condiții de reacție în reactorul din figura 2 un timp mult prea scurt, iar altă parte un timp mult prea lung; în reactorul din figura 3, situația este mult mai favorabilă.

După cum reiese din ecuația (13), determinant pentru timpul de reținere în reactor este numărul de amestecătoare perfecte care rezultă din înseși condițiile de curgere (turbulență) prin reactor.

Aplicarea teoriei dispersiei axiale la proiectarea reactoarelor

Cunoașterea timpului de reținere a unui element de volum în reactorul continuu permite calcularea gradului de converseie a reactanților din funcția teoretică sau experimentală conversie-timp și din numărul de amestecătoare perfecte ale reactorului. În mod practic se pune problema dimensionării unui reactor continuu pentru un debit dat, cunoscînd funcția experimentală conversie-timp și lungimea echivalentă a unui amestecător perfect în condițiile date de viteză liniară a fluxului de reactanți și de forma și mărimea umpluturii.

Fie $C = \psi(t)$ funcția conversie-timp **; dacă se înlocuiește $\theta = \frac{M}{V} t$, se obține noua funcție:

$$C = \varphi(\theta) \qquad (14)$$

La o valoare θ a variabilei din (13), fracția volum din componenta marcată care a părăsit reactorul pînă la acea valoare a variabilei este:

$$F(\theta) = \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \int_0^{\theta} \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)} \cdot d\theta,$$

iar fracția volum din componenta marcată care la θ se găsește încă în reactor va fi $1 - F(\theta)$. Conform ecuației (14), gradul de conversie al acesteia va fi:

$$C_1 = [1 - F(\theta)]\,\varphi(\theta) =$$

$$= \left[1 - \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \int_0^{\theta} \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)} \cdot d\theta\right] \cdot \varphi(\theta). \qquad (15)$$

Fracția volum din componenta marcată care la valoarea θ a părăsit reactorul, adică $F(\theta)$, a suferit de asemenea conversie. Această conversie rezultă din următoarele:

Partea (fracția volum) din componenta marcată care a părăsit reactorul de la timpul t la $(t + \Delta t)$ va fi:

$$\frac{y_p \cdot M\Delta t}{v} = \frac{y_p \cdot M\Delta t \cdot p}{V} = y_p \cdot p \cdot \Delta\theta,$$

deoarece $v = \frac{V}{p}$, iar $\frac{M}{V}\Delta t = \Delta\theta$.

Gradul de conversie al acestei părți va fi:

$$p \cdot y_p \cdot \Delta\theta \cdot \varphi(\theta).$$

Conversia pentru toată cantitatea ieșită pînă la valoarea θ rezultă prin însumarea:

$$\Sigma \cdot p \cdot y_p \cdot \Delta\theta \cdot \varphi(\theta) = \int_0^{\theta} p \cdot y_p \cdot \varphi(\theta) \cdot d\theta. \qquad (16)$$

Considerînd concentrația componentei marcate egală cu 1, adică $y_0 = 1$, se obține, din relația (9):

$$p \cdot y_p = \sqrt{\frac{p}{2\pi}}\, \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)}.$$

În consecință, conversia C_2, pentru partea ieșită pînă la valoarea θ a variabilei, va fi (conform ecuațiilor 14 și 16):

$$C_2 = \int_0^{\theta} \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \cdot \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)} \cdot \varphi(\theta)\, d\theta =$$

$$= \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \int_0^{\theta} \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)} \cdot \varphi(\theta)\, d\theta \qquad (17)$$

Conversia totală rezultă din însumarea:

$$C_1 + C_2 = C_{\text{tot.}} =$$

$$= [1 - F(\theta)]\,\varphi(\theta) + \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \int_0^{\theta} \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)} \cdot \varphi(\theta) \cdot d\theta,$$

adică:

$$C_{\text{tot}} = \left[1 - \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \int_0^{\theta} \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)}\, d\theta\right] \varphi(\theta) +$$

$$+ \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \int_0^{\theta} \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)} \cdot \varphi(\theta)\, d\theta. \qquad (18)$$

În această ecuație limita superioară de integrare va fi acea valoare a lui θ pentru care se obține conversia dorită. Dacă funcția redată de relația (14) tinde asimptotic către o valoare $C = C_{\text{echilibru}}$, evident că nu se poate obține o conversie mai mare decît $C_{\text{echilibru}}$. În acest caz, limita superioară de integrare va fi $\theta = \theta_{\text{echilibru}}$, la care fi: $C = C_{\text{echilibru}}, = \varphi(\theta_{\text{echilibrn}})$

---

* $y_0 v$ reprezintă volumul total al componentei marcate.
** Funcția poate fi teoretică sau experimentală.

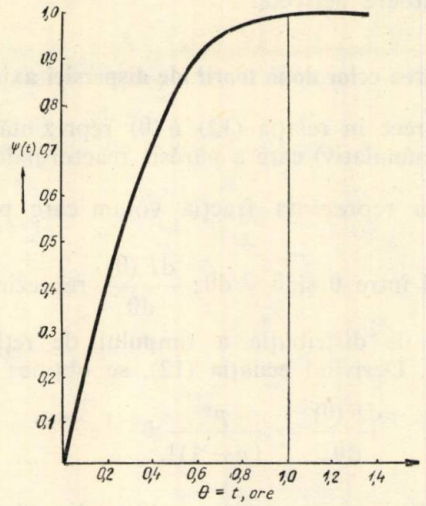


Fig. 6. Curba de conversie-timp ψ (t).

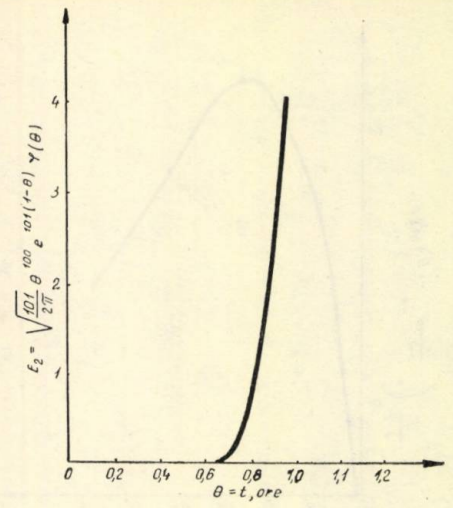


Fig. 7. Integrarea grafică a expresiei E_2.

Rezolvarea ecuației (17) se face prin metoda obișnuită de integrare grafică, reprezentînd funcțiile:

$$E_1 = \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \cdot \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)} \quad \text{și}$$

$$E_2 = \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \cdot \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)} \varphi(\theta)$$

pe ordonată, față de θ pe abscisă, și planimetrînd suprafețele de sub curbe.

Pentru exemplificare se consideră următorul caz: un reactor tubular de 505 cm lungime este umplut cu inele Raschig de o anumită dimensiune. Din determinări experimentale s-a stabilit că lungimea echivalentă unui amestecător perfect, în condițiile de viteză și viscozitate a fluxului, este de 5 cm. Curba conversie-timp, [ψ (t)], fiind cea din figura 6, să se determine gradul de conversie dacă raportul debit: volum liber este egal cu 1. (adică $\frac{M}{V} = 1$). Deoarece $\theta = \frac{M}{V} t$, rezultă $\theta = t$ și în consecință $\psi(t) = \varphi(t) = \varphi(\theta)$.

Calculul lui C_1. Din figura 6 rezultă că la $t = 1$ oră, $t = t_{echilibru}$, iar gradul de conversie este practic 1. Conversia părții rămase în reactor pînă la $t = t_{echilibru} = 1$ va fi:

$$C_1 = [1 - F(\theta)]\,\varphi(\theta) = [1 - F(t)]\,\varphi(t).$$

Deoarece la $t = t_{echilibru} = 1$, $\varphi(t) = 1$, rezultă $C_1 = 1 - F(t_{echilibru})$.

Deoarece $p = \frac{505}{5} = 101$, se va folosi în calcule curba din figura 5. Din ecuația (18) rezultă:

$$C_1 = 1 - \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \int_{\theta=0}^{\theta=t_{echilibru}} \cdot \theta^{p-1} \cdot e^{p(1-\theta)} \cdot d\theta,$$

deoarece $t = \theta$ iar $\varphi(t_{echilibru}) = 1$.

Pentru $p = 101$ și $t_{echilibru} = 1$, ecuația de mai sus trece în:

$$C_1 = 1 - \sqrt{\frac{101}{2\pi}} \int_{0=0}^{\theta=1} \cdot \theta^{100} \cdot e^{101(1-\theta)} \cdot d\theta = 1 - F_{101}(\theta).$$

Valoarea expresiei F_{101} (θ) se citește din figura 5, curba *a*, și anume F_{101} $(\theta) = 0{,}5$ la $\theta = 1$. Deci $C_1 = 1 - 0{,}5 = 0{,}5$.

Calculul lui C_2. Din figura 6 se citesc valorile φ (θ) la diverse valori ale lui θ, calculînd apoi valorile expresiilor E_1 și E_2 din formulele menționate.

Θ	φ(θ)	$E_1 = \sqrt{\frac{101}{2\pi}} \cdot \theta^{100} \cdot e^{101(1-\theta)}$	$E_2 = \sqrt{\frac{101}{2\pi}} \cdot \theta^{100} \cdot e^{101(1-\theta)} \varphi(\theta)$
0,2	0,4	≈ 0	≈ 0
0,4	0,7	≈ 0	≈ 0
0,6	0,9	9.10^{-5}	8.10^{-5}
0,7	0,95	0,0187	0,018
0,8	0,98	0,4842	0,474
0,9		2,592	2,33
1,0	1,0	4,014	4,014

În figura 7 este redată funcția E_2. Rezolvînd grafic integrala, se obține valoarea 0,49, adică $C_2 = 0{,}49$. Conversia totală va fi:

$$C = C_1 + C_2 = 0{,}5 + 0{,}49 = 0{,}99 \text{ adică } 99\%.$$

Pentru comparație se va calcula conversia și pentru cazul cînd reactorul ar avea numai două amestecătoare, ca în figura 2. Aplicînd ecuațiile (15), (17) și (16), se obține:

$$C = C_1 + C_2 = [1 - F_2(\theta)]\varphi(\theta) + \int_0^{\theta} \cdot p \cdot y_p \cdot \varphi(\theta) \cdot d\theta.$$

Valoarea F_2 (θ) se citește din figura 5, curba *b*, găsindu-se $F_2(\theta) = 0{,}63$ la $\theta = 1$, deci $C_1 = 0{,}37$. Deoarece, pentru reactorul din figura 2 y_p devine y_2,

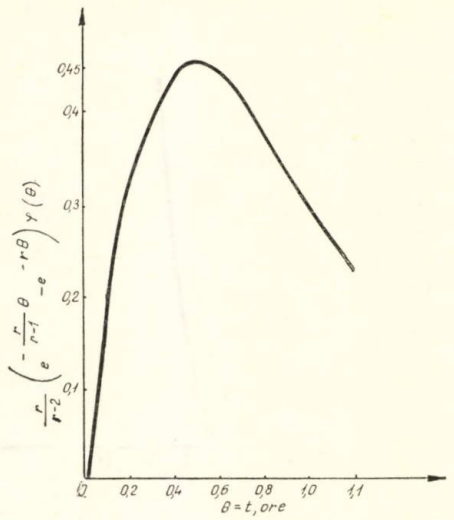


Fig. 8. Integrarea grafică a expresiei C_2.

iar $p = \frac{V}{v} = r$, expresia py_p devine ry_2. Dar y_2 este exprimat prin ecuația (6), în care, ca mai sus, se ia $y_0 = 1$. În consecință:

$$C_2 = \int_0^{\theta} r \cdot y_2 \cdot \varphi(\theta) \cdot d\theta =$$

$$= \int_0^{\theta} \frac{r}{r-2} \left(e^{-\frac{r}{r-1} \cdot \theta} - e^{-r\theta} \right) \varphi(\theta)\ d\theta.$$

În figura 8 este reprezentată funcția de sub integrală pentru $r = \frac{V}{v} = 101$.

Integrînd grafic între $\theta = 0$ și $\theta = 1$, se obține valoarea integralei $C_2 = 0{,}30$. Conversia totală va fi:

$$C = C_1 + C_2 = 0{,}37 + 0{,}30 = 0{,}67,$$

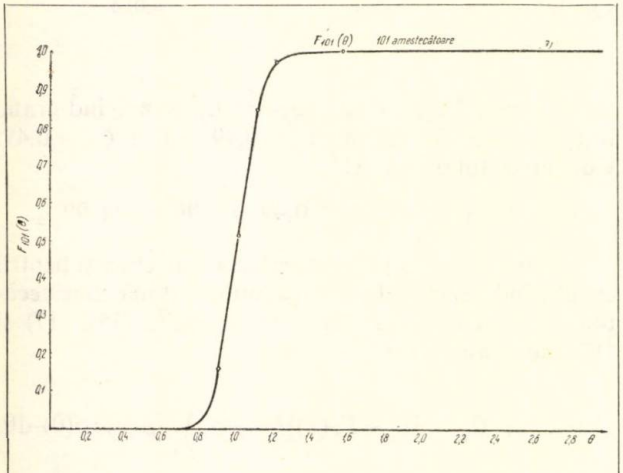


Fig. 9. Reprezentarea grafică a funcției de distribuție a timpului de staționare (reținere) prin relațiile (13) și (24) pentru $p = 101$.

adică 67%, față de 99% ,în cazul reactorului cu 101 amestecătoare perfecte.

Compararea celor două teorii ale dispersiei axiale

Deoarece în relația (12) $F(\theta)$ reprezintă fracția volum (cumulativ) care a părăsit reactorul la $\theta = \theta$, $\frac{dF(\theta)}{d\theta}$ va reprezenta fracția volum care părăsește reactorul între θ și $\theta + d\theta$; $\frac{dF(\theta)}{d\theta}$ reprezintă deci «funcția de distribuție a timpului de reținere în reactor». Derivînd ecuația (12), se obține:

$$\frac{dF(\theta)}{d\theta} = \frac{p^p}{(p-1)!} \theta^{p-1} e^{-p\theta} \qquad (19)$$

iar la valori mari pentru p se obține din relația (13):

$$\frac{dF(\theta)}{d\theta} = \sqrt{\frac{p}{\pi}} \cdot \theta^{p-1} e^{p(1-\theta)}. \qquad (19')$$

Într-o lucrare de dată recentă [3], autorii corelează datele experimentale de distribuție a timpului de reținere printr-o funcție empirică de forma $f(\theta) = \alpha \cdot \theta^{\beta} \cdot e^{\gamma\theta}$. Determinînd constantele α, β, γ experimental, au obținut următoarea funcție de distribuție a timpului de reținere:

$$f(\theta) = \frac{\theta^b \cdot e^{\frac{-\theta}{\sigma^2}}}{b!\,\sigma^{2(1+b)}} \qquad (20)$$

în care b este definit prin relația $\frac{1}{\sigma^2} - 1$. Autorii citați ajung la concluzia că mărimea $1/\sigma^2$ corespunde numărului de amestecătoare perfecte, dar consideră întîmplător faptul că relația (20) redă cu exactitate datele experimentale, arătînd că și alte expresii empirice ar putea fi tot atît de exacte. Or, dacă în ecuația (20) se înlocuiește $1/\sigma_2$ prin p, se obține: $b = \frac{1}{\sigma^2} - 1 = p - 1$, care, înlocuite în (20), furnizează:

$$f(\theta) = \frac{p^p}{(p-1)!} \cdot \theta^{p-1} \cdot e^{-p\theta}.$$

adică exact ecuația (19) dedusă teoretic.

Aceasta constituie o verificare experimentală indirectă a relației (19), aducînd și un suport material conceptului de amestecătoare perfecte care stă la baza acestei teorii asupra difuziei axiale.

Funcția cumulativă de distribuție a timpului de reținere obținută de D e n c k w e r t s (ecuația 2) prin integrarea ecuației lui F i c k (ecuația 1), poate fi scrisă și sub forma:

$$F = \frac{1}{2} erfc \left[\frac{1 - \frac{ut}{L}}{2 \cdot \sqrt{\frac{Dt}{L^2}}} \right];$$

dar: $\frac{ut}{L} = \frac{s \cdot u \cdot t}{s \cdot L} = \frac{Mt}{V} = \theta$,

în care s este secţiunea liberă a reactorului tubular. Înlocuind în relaţia de mai sus, se obţine:

$$F(\theta) = \frac{1}{2} erfc \left[\frac{1-\theta}{2 \cdot \sqrt{\frac{D}{Lu} \cdot \theta}} \right]. \qquad (21)$$

Considerînd modelul cu p amestecătoare perfecte din figura 3, se poate aplica cunoscuta relaţie a lui Einstein dintre distanţa $\bar{\Delta}$ parcursă de o moleculă şi timpul σ' şi coeficientul de difuziune D:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\sigma'}. \qquad (22)$$

Notînd cu σ'_t timpul în care o moleculă parcurge lungimea L a reactorului şi avînd în vedere că $\bar{\Delta} = h = \frac{L}{p}$, iar $\sigma' = \frac{\sigma'_t}{p}$, înlocuirea acestora în (22) duce la relaţia:

$$\frac{L}{p} = \sqrt{2D\frac{\sigma'_t}{p}} \quad \text{şi de aici} \quad p = \frac{L^2}{2D\sigma'_t}. \qquad (23)$$

Dar $u \cdot \sigma'_t = L$ şi deci $p = \frac{L^2}{2D\frac{L}{u}} = \frac{L \cdot u}{2D}$, respectiv:

$$\frac{D}{Lu} = \frac{1}{2p}.$$

Făcînd înlocuirea lui $\frac{D}{Lu}$ în (21), rezultă:

$$F(\theta) = \frac{1}{2} erfc \left(\frac{1-\theta}{2 \cdot \sqrt{\frac{\theta}{2p}}} \right) = \frac{1}{2} erfc \left(\frac{1-\theta}{\sqrt{\frac{2\theta}{p}}} \right),$$

adică:

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\frac{2\theta}{p}}} \cdot e^{-x^2} \cdot dx \right] \qquad (24)$$

a cărei derivată este:

$$\frac{dF(\theta)}{d\theta} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{2\pi}} \cdot \frac{1+\theta}{\theta^{3/2}} \cdot e^{-\frac{p(1-\theta)^2}{2\theta}}. \qquad (25)$$

Relaţiile (24) şi (25) reprezintă funcţia de distribuţie a timpului de reţinere după conceptul difuzional; ele trebuie să fie comparabile cu relaţiile corespunzătoare (13 şi 19), deduse pe baza conceptului de amestecătoare perfecte.

Comparînd derivatele funcţiei $F(\theta)$, (relaţiile 25 şi 19′), se observă că la $\theta = 1$ ambele iau (valoarea maximă $\sqrt{\frac{p}{2\pi}}$ *).

* Şi $\frac{d^2F(\theta)}{d\theta^2} = -\sqrt{\frac{p}{2\pi}}$ la $\theta = 1$, pentru ambele relaţii.

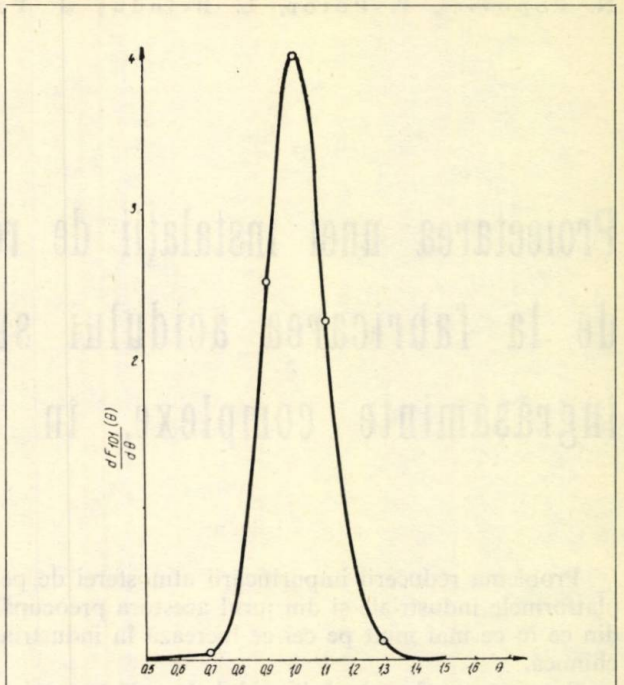


Fig. 10. Reprezentarea grafică a relaţiilor (19)′ şi (25) pentru $p = 101$.

În figura 9 sînt reprezentate relaţiile (13) şi (24), iar în figura 10 relaţiile (19′) şi (25) pentru $p=101$; * curbele pline corespund relaţiilor (13) şi (19′), iar cercurile corespund relaţiilor (24) şi (25). După cum se observă, relaţiile deduse pe baza conceptelor difuzional şi de amestecătoare perfecte sînt în foarte bună concordanţă.

* După [3], relaţia (2) şi deci şi (24) sînt valabile numai dacă viteza de difuzie este mică faţă de viteza de deplasare, adică $\frac{D}{Lu} \ll 1$ deci $p \gg 1$, cum este cazul în figura 9.

Notaţii

w – elementul de volum.
t – timpul de trecere printr-un amestecător sau prin reactor.
L – lungimea reactorului tubular.
u – viteza liniară a lichidului în reactorul tubular.
D – coeficientul de difuziune.
h – lungimea reactorului echivalentă unui amestecător perfect.
v – volumul liber al reactorului pe lungimea h.
V – volumul total de lichid din reactorul tubular.
M – alimentarea (debitul reactorului).
j_i – concentraţia lichidului marcat la ieşirea din amestecătorul i.
j_0 – concentraţia lichidului marcat în amestecătorul l.
p – numărul total al amestecătoarelor perfecte în reactor.
$\theta = \frac{M}{V} \cdot t$ – variabila fără dimensiuni.
$\bar{\Delta}$ – distanţa parcursă de o moleculă în timpul σ'.
σ' – timpul în care o moleculă parcurge distanţa $\bar{\Delta}$.
σ'_t – timpul în care o moleculă parcurge lungimea L a reactorului tubular.
$F_i(\theta)$ – fracţia volum din componenta marcată care a părăsit reactorul cu i amestecătoare perfecte la θ (funcţia cumulativă de distribuţie a timpului de reţinere în reactor).

Bibliografie

1. Danckwerts P. – În: Chem. Eng. Science 3, 1953.
2. Mac. Mullin şi Weber M., În: Chem. Eng. Handbook (Perry), 1950.
3. Foss, A. Gerstner, J. Pigford, R. În: Amer. Inst. Chem. Eng. Journal 4, nr. 8, 1958.

N. Popovici, P. Potop, L. Brînduş şi Paula Anghel

Proiectarea unei instalaţii de reţinere a gazelor reziduale cu SO_2 de la fabricarea acidului sulfuric în cadrul unei uzine de îngrăşăminte complexe, în condiţii economice avantajoase

Problema reducerii impurificării atmosferei de pe platformele industriale şi din jurul acestora preocupă din ce în ce mai mult pe cei ce lucrează în industria chimică.

Se cunoaşte faptul că bioxidul de sulf are o influenţă nocivă deosebită atît asupra omului, cît şi asupra plantelor şi a animalelor şi măreşte efectul de coroziune atmosferică a instalaţiilor industriale din apropiere.

În zonele industriale se află prezente în atmosferă cantităţi mai mult sau mai puţin importante de bioxid de sulf. Sursele de emisie cele mai importante sînt centralele termice care ard cărbuni sau păcură sulfuroasă, industria metalurgiei neferoase şi uzinele de acid sulfuric, constituind în acelaşi timp o sursă de sulf nevalorificat în prezent. Zonele viciate se extind în unele cazuri foarte mult, găsindu-se uneori pînă la 5,5 mg SO_2/m^3 la 2 km depărtare de un combinat chimic ce produce acid sulfuric.

Organele sanitare au stabilit limite restrictive în ceea ce priveşte conţinutul de bioxid de sulf admis în atmosferă, care diferă de la o ţară la alta şi chiar de la o regiune la alta [1].

Pentru Republica Socialistă România, normele sanitare [2] prevăd o medie maximă pe 24 ore pentru spaţii deschise de 0,15 mg/m^3 cu vîrfuri în acest interval de maximum 0,5 mg/m^3.

Pe lîngă impurificarea atmosferei din jurul centrelor industriale, problema reintrării în circuitul economic a cantităţilor de SO_2 din gazele reziduale este o problemă cercetată cu atenţie de specialişti.

În această categorie intră şi emisiile de SO_2 din industria chimică, care, deşi nu reprezintă decît o cantitate redusă faţă de emisiile rezultate din arderea cărbunilor şi a păcurii, de exemplu, aproximativ 2% în R.F.G. [1], aduc prejudicii serioase sub aspectul pierderilor ca şi al pagubelor pe care le aduc pe platforma industrială atît sub raportul coroziunii accentuate, cît şi al infectării atmosferei.

Datorită faptului că procedeul cu cataliză simplă, larg răspîndit în fabricarea acidului sulfuric, permite obţinerea unui randament de conversie a SO_2 în SO_3 de circa 98% şi randamente de absorbţie pînă la 99,5%, rezultă o concentraţie de bioxid de sulf în gazele finale de circa 0,2% (în volume).

Tendinţele de dezvoltare a industriei acidului sulfuric prevăd construirea de instalaţii de mare capacitate, care, ca şi gradul înalt de industrializare din întreaga lume, duc la o intensificare şi o concentrare a emisiilor de gaze cu SO_2, determinînd o agravare a situaţiei. Astfel, numai pentru o instalaţie de capacitate de 200 000 t/an acid sulfuric monohidrat, cantităţile de bioxid de sulf emise în atmosferă reprezintă echivalentul a aproximativ 7 000 t/an acid sulfuric.

1. Metode de eliminare a SO_2 din gazele reziduale

În ultimul timp se constată că s-au intensificat cercetările pentru eliminarea SO_2 din emisiile indutriale, fapt tradus în elaborarea a numeroase procedee care îşi propun rezolvarea acestei probleme dificile.

În consecinţă, în prezent, după aproape trei decenii de cercetări intensive, în literatura de specialitate apar foarte multe procedee — umede sau uscate, cu sau fără valorificarea produselor rezultate etc., toate avînd avantaje şi dezavantaje de care depinde aplicarea pe scară industrială. Concentraţia redusă a SO_2 în gazele reziduale şi volumul lor foarte mare impun vehicularea unor cantităţi mari de gaze. Corosivitatea acestor gaze, precum şi valoarea relativ scăzută a SO_2 conţinut au făcut ca factorii locali să influenţeze puternic asupra posibilităţilor de aplicare în condiţii economice a unui anumit procedeu.

Din această cauză, după ani de cercetare, în care au fost concentrate eforturi importante, nu se poate vorbi de un procedeu unic, universal valabil în această direcţie, care să poată asigura în acelaşi timp şi avantaje economice. Unele ţări au fost nevoite, din necesităţi de igienă industrială, să aplice soluţii care nu numai că nu aduc avantaje economice, ci, dimpotrivă, grevează puternic preţul de cost al produselor fabricate.

În general, alegerea unuia sau a altui procedeu este dictată de condiţiile locale, în special de carac-

teristicile gazelor reziduale, de volumul lor și de complexul în care se află integrată unitatea emițătoare de gaze.

Se pot desprinde în prezent pe plan mondial două tendințe importante de rezolvare a acestei probleme, și anume:

a) micșorarea cît mai mult posibil a conținutului de SO_2 în gazele rezultate din instalațiile emitente;

b) captarea SO_2 din gazele reziduale cu sau fără valorificarea produselor obținute.

Din prima categorie se poate cita metoda dublei catalize (procedeul Bayer), prin care se poate ridica randamentul de conversie la 99,5—99,7%, micșorînd astfel cantitatea de SO_2 rezidual emisă în atmosferă. Utilizarea tehnică a acestei metode presupune mărirea cheltuielilor de investiții atît prin echipamentele suplimentare necesare cît și prin costul licenței, care deocamdată se menține ridicat. La aceasta se adaugă și unele costuri suplimentare în exploatare [3, 4].

Din cea de-a doua categorie fac parte o serie de procedee foarte diferite, dintre care doar cîteva și-au găsit aplicații industriale, datorită în special economicității reduse. Dintre acestea pot fi citate:

— Metodele cu rețineri în suspensii de oxid de zinc sau oxid de magneziu [3, 5] cu obținere de SO_2 prin descompunerea sulfiților formați și returnarea oxizilor în proces.

Procedeele nu au putut fi aplicate la scară industrială datorită pierderilor mari de oxid metalic și reacțiilor secundare ce au loc.

Un procedeu recent prevede absorția SO_2 în lapte de dolomit semicalcinat, cu valorificarea MgO din dolomit [13].

— Metoda ciclică amoniacală cu absorbția SO_2 în soluții de sulfit — bisulfit de amoniu [4, 5, 6, 7, 9, 10], cu obținerea de soluții de bisulfit de amoniu, lucrează cu randamente ridicate de absorbție (peste 90%). Metoda și-a găsit aplicarea industrială, și majoritatea procedeelor prevăd recuperarea SO_2 fie prin descompunerea cu abur [5], fie prin tratare cu acid sulfuric cu formare de sulfat de amoniu, utilizat ca îngrășămînt. Se prevede, de asemenea, descompunerea soluției de bisulfit de amoniu cu acid azotic sau fosforic cu formare de azotat, respectiv fosfat de amoniu. Sub aceste forme, procedeul a cunoscut aplicări în diverse țări, ca R.F.G., Canada, U.R.S.S., R. S. Cehoslovacă, fără să prezinte însă soluții economice satisfăcătoare.

Ca o variantă a procedeului amoniacal se înscrie și metoda de obținere directă a sulfatului de amoniu prin oxidare catalitică a SO_2 pe cărbune activ, cu aer, în prezența amoniacului gazos sau în soluții recirculate [14, 15].

— O serie de metode utilizează cataliza cu formare de SO_3. Astfel, procedeul Penelac [3] propune catalizator de vanadiu, procedeul Wickert propune drept catalizator și agent de fixare pentru SO_3 format praful de dolomit. Un alt procedeu — SSW — propune în același scop oxidul de fier. Aceste metode nu și-au găsit însă aplicarea industrială, datorită fie unor randamente reduse de transformare, fie obținerii unor produse neutilizabile sau greu utilizabile (sulfat de calciu și magneziu, acid sulfuric diluat).

Dintre metodele de cataliză se remarcă metoda cu cărbune activ, cunoscută sub numele de procedeul Stratman, cu o variantă cunoscută sub numele de procedeul Sulfacid [3, 8].

Deși metoda necesită cheltuieli de exploatare relativ reduse nu este aplicată în fabricile chimice, datorită faptului că produsul obținut — acid sulfuric de 60—70% — este greu de plasat.

— O metodă care a trecut la experimentare la scară semiindustrială este procedeul denumit Reinluft cu absorbție pe semicocs. Final se obțin gaze cu 40—50% SO_2, iar cocsul este reintrodus în circuit după o sortare prealabilă. Procedeul pare să ofere avantaje însemnate cînd este aplicat pentru recuperarea SO_2 din gazele de coș de la termocentrale, care, după purificare, sînt date în atmosferă cu o temperatură de circa 100°C [11, 12].

Enumerarea acestor procedee nu le și epuizează, aportul cercetărilor executate în prezent în acest domeniu fiind încă foarte însemnat.

Din analiza procedeelor prezentate rezultă că în alegerea unui procedeu pentru eliminarea SO_2 din gazele reziduale trebuie ținut seamă de anumite principii, și anume: realizarea unui randament de reținere a SO_2 suficient de mare pentru a asigura concentrații reduse în gazele purificate ce se elimină în atmosferă, mai ales în cazul procedeelor umede; obținerea unor produse finite valorificabile; utilizarea de aparatură simplă — cu deservire ușoară; cheltuieli de exploatare acceptabile; să nu se ridice probleme de coroziune deosebit de grele.

În aceste condiții, aplicarea unui anumit procedeu depinde de felul cum se integrează în ansamblul general al uzinei respective pentru a forma un sistem echilibrat și acordat cu specificul acesteia.

2. Aplicarea procedeului amoniacal în cadrul unui combinat de îngrășăminte chimice complexe avînd un profil integrat

Planul de dezvoltare a economiei naționale a Republicii Socialiste România prevede creșterea în continuare a producției de îngrășăminte chimice, de la 340 000 t/an în 1965 la circa 1 300 000 t/an în 1970. Din acestea, un loc însemnat îl ocupă îngrășămintele compuse pe bază de fosfat de amoniu.

Aceasta atrage după sine o dezvoltare corespunzătoare a industriei acidului sulfuric.

În aceste condiții se impune realizarea de combinate chimice cu profil integrat sub forma unor unități de capacități mari, pentru a se putea realiza condiții economice cît mai avantajoase. În condițiile unor asemenea complexe integrate s-a creat posibilitatea de soluționare convenabilă a problemei privind emisiunile de gaze reziduale cu SO_2 din instalația de acid sulfuric ce face parte din profilul acestor uzine.

Asemenea combinate produc acid sulfuric, acid fosforic, amoniac, acid azotic, îngrășăminte azotoase și îngrășăminte compuse (fosfați de amoniu).

Îngrășămintele chimice trebuie să fie produse cu preț de cost redus și deci ele nu pot suporta costuri derivate fără eficiență economică. În consecință, instalațiile care trebuie să capteze SO_2 rezidual de la

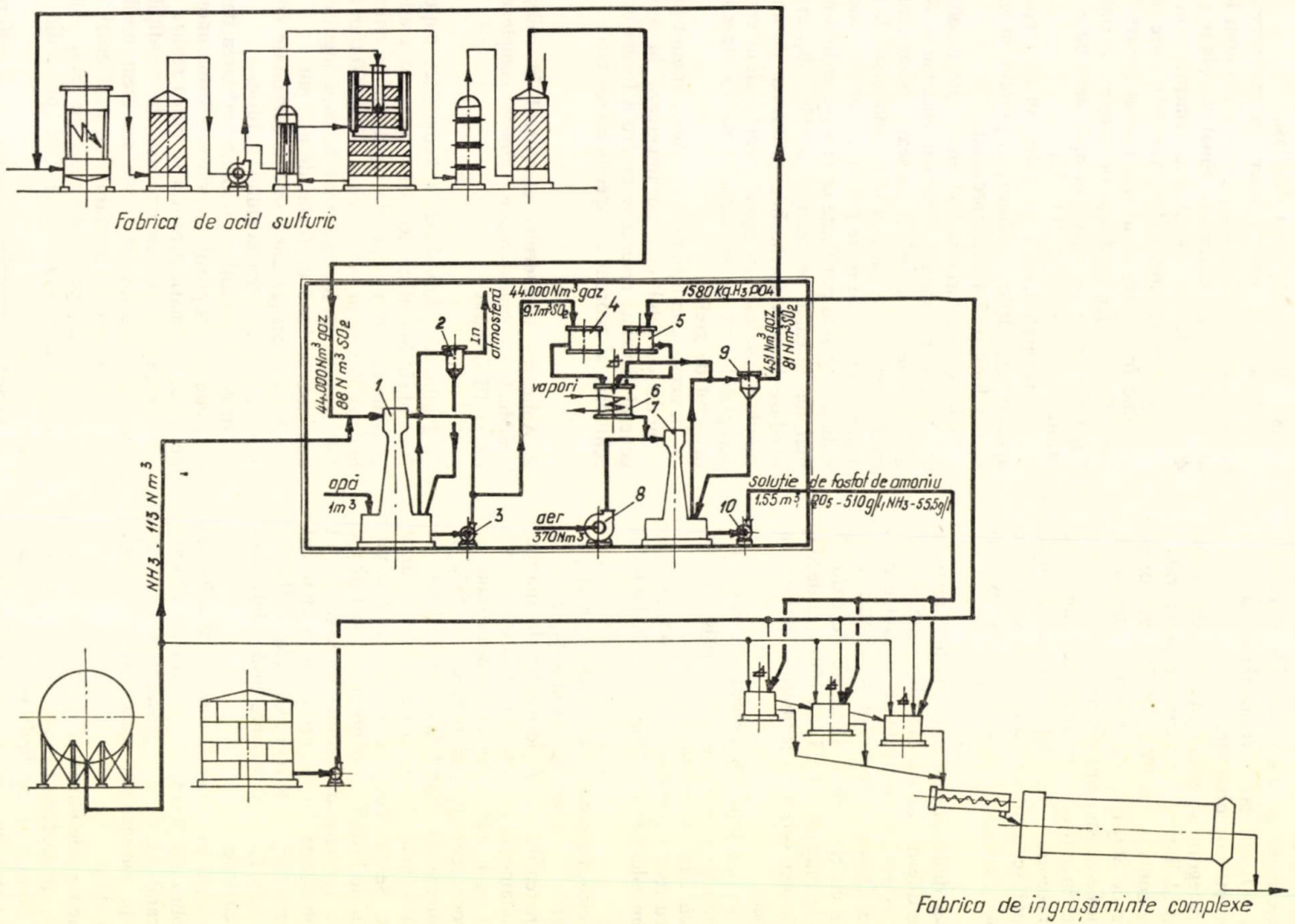


Fig. 1. Schema tehnologică a instalației de reținere a SO_2 din gazele reziduale provenite de la o fabrică de acid sulfuric:

1 — coloană de absorbție; *2,9* — separator de picături; *3,10* — pompe; *4* — rezervor pentru soluție de sulfit-bisulfit de amoniu; *5* — rezervor pentru acid fosforic; *6* — rezervor de amestec; *7* — coloană de desorbție; *8* — ventilator.

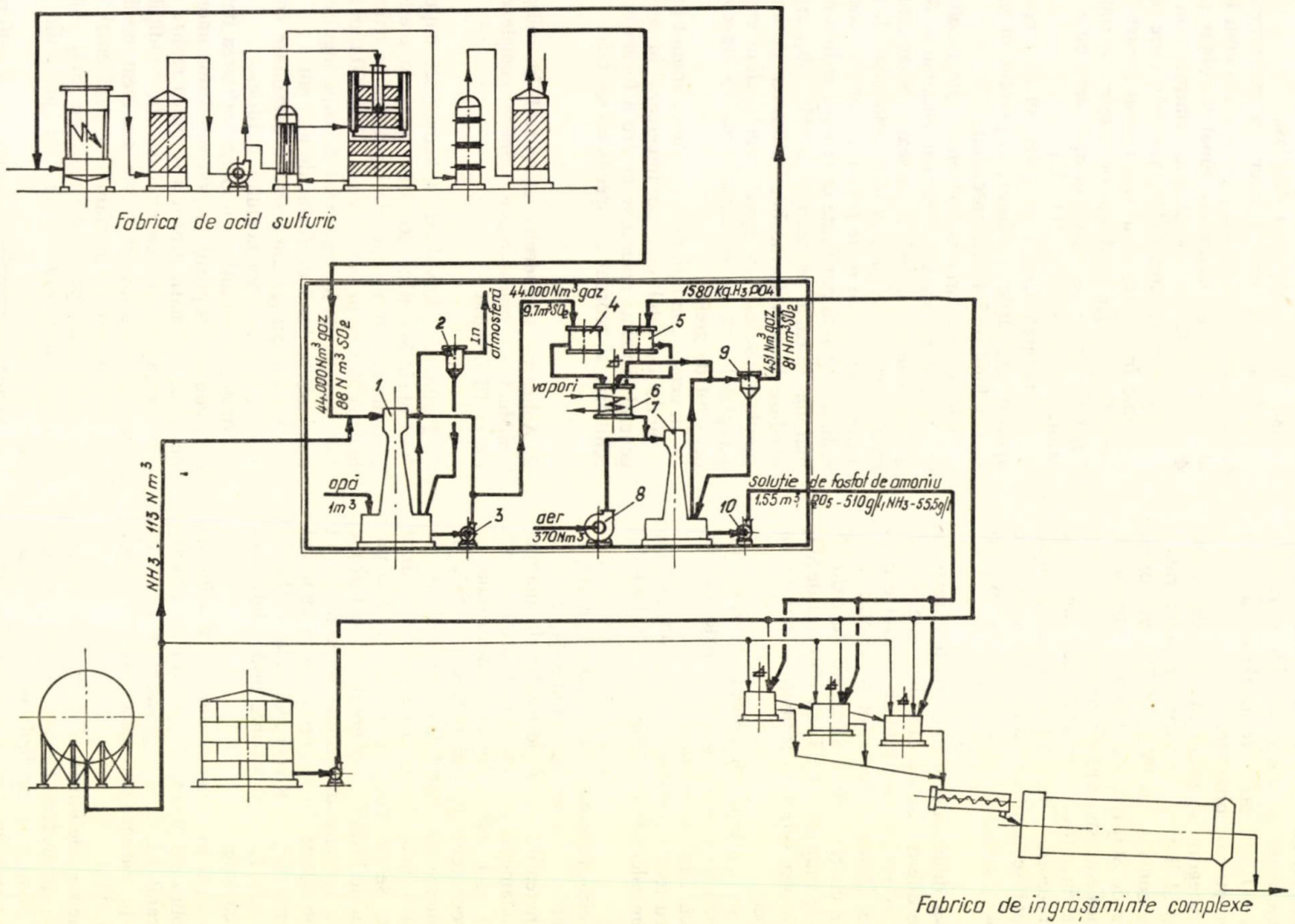


Fig. 1. Schema tehnologică a instalației de reținere a SO_2 din gazele reziduale provenite de la o fabrică de acid sulfuric:

1 — coloană de absorbție; *2,9* — separator de picături; *3,10* — pompe; *4* — rezervor pentru soluție de sulfit-bisulfit de amoniu; *5* — rezervor pentru acid fosforic; *6* — rezervor de amestec; *7* — coloană de desorbție; *8* — ventilator.

instalațiile de acid sulfuric, instalații impuse de considerente tehnico-sanitare, trebuie să aducă după sine costuri minime de investiție și exploatare.

În aceste condiții apare favorabilă aplicarea unui procedeu amoniacal de captare a bioxidului de sulf din gazele reziduale, cu utilizarea acidului fosforic pentru descompunerea soluției de bisulfit de amoniu.

Procedeul menționat este avantajos deoarece utilizează ca materii prime amoniacul și acidul fosforic existente pe platformă, iar produsele obținute — SO_2 concentrat și soluția de fosfat de amoniu — se introduc în instalațiile existente, care le valorifică fără costuri suplimentare.

Pentru asigurarea unei aparaturi cît mai simple și cu parametri de funcționare favorabili s-au făcut o serie de determinări de laborator. Schema originală propusă [16] prevede absorbția SO_2 din gazele reziduale în soluție de sulfit-bisulfit de amoniu și desorbția SO_2 prin descompunere cu acid fosforic, cu obținerea unor gaze cu 10—15% SO_2 și a unei soluții acide de fosfat de amoniu ce intră în circuitul îngrășămintelor fosfatice.

Absorbția SO_2 în soluții de sulfit-bisulfit de amoniu nu constituie o problemă dificilă. Cercetări și aplicări la scară industrială anterioare au arătat că reacțiile decurg cu viteze foarte mari, fără a pune probleme deosebite. În aceste condiții, cercetările autorilor s-au îndreptat spre găsirea unui tip de utilaj care să permită o conducere ușoară a procesului și eficacității sporite față de utilajele folosite în prezent.

Pentru caracterizarea eficacității aparatului s-a folosit coeficientul K — denumit coeficient de absorbție volumetric — ale cărui dimensiuni sînt: $\frac{kg}{m^3h.at}$.

Pentru calculul lui K s-a utilizat relația:

$$K = 2{,}85 \frac{q\,(C - c)}{vP} \cdot 10^{-5}$$

în care:

q este debitul de gaz introdus în instalație, l/h;
C — concentrația SO_2 la intrarea în coloană, %;
c — concentrația SO_2 la ieșirea din coloană, %;
v — volumul util al coloanei, m^3;

$P = \frac{\bar{c}}{100}$ presiunea parțială medie;

$\bar{c}$ — concentrația medie, %.

Rezultatele încercărilor au arătat că esențial pentru obținerea unor bune productivități este viteza de trecere a gazelor prin zona de absorbție. În scopul obținerii unor viteze ridicate s-au utilizat dispozitive cu ajutaj. În aceste condiții s-au obținut coeficienți de absorbție K cu valori din ce în ce mai ridicate, proporțional cu creșterea vitezei gazelor pînă la 20—23 m/s. Se menționează că amestecarea gazelor de SO_2 cu NH_3 s-a făcut în partea de sus a aparatului de absorbție, cu formarea sulfitului de amoniu sub formă de ceață. Acest procedeu a înlocuit procesul de chemosorbție, care are loc în cazul — utilizat în general — al absorbției SO_2 într-o soluție conținînd amoniac cu unul în care fenomenul principal este dizolvarea sulfitului de amoniu format în prealabil. Ambele procese — de formare a sulfitului de amoniu în fază gazoasă și spălarea gazelor ce îl conțin — decurg cu viteze satisfăcătoare, fapt care permite o bună productivitate a agregatului, ceea ce se reflectă, după cum s-a menționat, în valorile ridicate obținute pentru coeficientul K.

Lucrînd cu gaze cu un conținut de SO_2 de 0,2 — 0,3%, cercetarea a stabilit pentru ceilalți parametri care au influențat asupra procesului următoarele valori optime: raportul lichid-gaz = aproximativ 3,5/1 000; raportul molar $SO_2/NH_3 = 0{,}7$; concentrația soluției sulfit-bisulfit de amoniu = max. 700 g/l conținut total de săruri; temperatura de absorbție = max. 50°C.

S-a arătat că descompunerea soluției de bisulfit de amoniu s-a făcut cu acid fosforic. Ca și pentru faza de absorbție a SO_2, cercetarea a stabilit că esențial pentru procesul de desorbție este obținerea unor viteze ridicate de trecere a gazului purtător prin aparatul de desorbție. În afara unei bune eficacități a aparatului, viteza ridicată permite în acest caz și evitarea unor fenomene secundare, de exemplu spumarea foarte abundentă care are loc în utilaje de tip obișnuit (coloane cu sau fără umplutură, cu talere etc.). Lucrînd cu viteze ale gazului pînă la 75 m/s, rezultatele obținute au fost satisfăcătoare, obținîndu-se coeficienți de desorbție K cu valori depășind 100 000 $kg/m^3.h$ [17].

Pentru obținerea vitezelor de acest ordin de mărime s-a propus, de asemenea, utilizarea de dispozitive cu ajutaj. Antrenarea SO_2 desorbit s-a făcut cu aer, obținîndu-se gaze concentrate cu un conținut de 15—20% SO_2. Pentru ceilalți parametri ai procesului, cercetarea a stabilit următoarele valori: concentrația acidului fosforic, 50% P_2O_5 (permite obținerea unor randamente mai bune); raportul H_3PO_4/NH_3 = min. 2,2 (sub această limită se formează fosfați de amoniu insolubili); temperatura de lucru = 95°C; raport lichid: gaz = $4{,}3.10^{-3}$.

Pentru întregul proces de absorbție-desorbție randamentul de recuperare a SO_2 din gazele reziduale depășește în aceste condiții 90%.

*

Pe baza rezultatelor obținute s-a proiectat o instalație de recuperare a SO_2 din gazele reziduale de la o linie de acid sulfuric de 100 000 t/an, conform schemei tehnologice din figura 1.

Pentru dimensionarea utilajelor de absorbție și desorbție, coeficienții volumetrici utilizați în calcul se situează sub valorile maxime obținute experimental, valorile luate în calcul (50 000 kg $SO_2/m^3.h.at$, pentru absorbție și 20 000 kg $SO_2/m^3.h$ pentru desorbție) fiind dictate de posibilitățile de realizare a utilajelor.

Schema tehnologică originală adoptată prevede introducerea gazelor reziduale rezultate după turnul de absorbție al instalației de acid sulfuric, într-un agregat de absorbție în care se introduce și amoniac gazos primit din depozitul fabricii de amoniac din vecină-

tate. Din soluția de sulfit-bisulfit de amoniu recirculată în coloană, o anumită cantitate este dirijată spre vasul de amestec cu acidul fosforic. Acesta este adus din depozitul fabricii de acid fosforic. Amestecul este introdus în coloana de desorbție, asemănătoare din punct de vedere constructiv cu coloana de absorbție, dar de dimensiuni mult mai reduse. Bioxidul de sulf degajat este antrenat cu aer, obținîndu-se un gaz cu 15—20% SO_2 care este introdus înaintea filtrelor electrice umede din instalația de acid sulfuric, unde este prelucrat o dată cu gazele rezultate de la prăjirea piritei. Soluția acidă de fosfat de amoniu este dozată în reactoarele de amonizare ale instalației de îngrășăminte complexe de pe platformă, împreună cu acidul fosforic și amoniacul, necesare în proces.

S-a urmărit în acest fel integrarea perfectă a acestei instalații în cadrul combinatului.

Instalația poate prelucra circa 44 000 Nm^3/h gaze reziduale cu 0,2—0,3 % SO_2, cu costuri minime de exploatare.

Se poate afirma că instalația funcționează practic fără consumuri de materii prime, deoarece materiile prime utilizate — gaze cu SO_2, amoniac și acid fosforic — se reîntorc în circuitul lor normal.

Costurile de exploatare, reprezentate în acest caz de costul utilităților — apă, abur și energie electrică — sînt compensate cu prisosință de costul acidului sulfuric obținut, circa 3 500 t/an.

Bibliografie

1. * * * În: Chem. Ind. **XVII**, 1965, p. 211—215.
2. * * * Norme republicane ale protecției muncii, București, 1965, p. 46.
3. Joswich, F. În: Brennstoff — Wärme — Kraft, **17**, nr. 5, 1965, p. 238—245.
4. Furkert, H. În: Chem. Ind., **XVII**, 1965, p. 205—210.
5. Ramm, V. M. Absorbtionnie protessi v himiceskoi promîșlenosti, Moscova, 1951, p. 242—255.
6. Ternovskaia, A. N., În: J. Him. Prom., 7, 1962, p. 501—506.
7. Vasilenko, N. A. și alții. În: J. Him. Prom., 6, 1962, p. 400—405.
8. King, R. A. În: Ind. Eng. Chem., **10**, 1950, p. 2 241—2 248.
9. Vasilenko, N. A. și alții. În: J. Prikl. Him., **9**, 1960, p. 1 962—1 968.
10. * * * Lucrări ale Institutului de cercetări chimice din Republica Socialistă România.
    Studii tehnico-economice ale Institutului de proiectări anorganice din Republica Socialistă România.
    Studiul «Dezvoltarea industriei acidului sulfuric în România». Lucrări elaborate între 1962 și 1966, nepublicate.
11. Aspergiev, K. În: Chem. Technik, **16**, nr. 6, 1964, p. 343—353.
12. Joswich, F. În: Brennstoff-Wärme-Kraft, **14**, 1966, p. 105.
13. Potop, P., Creangă, L. și Teodorescu, C. Brevet al Republicii Socialiste România 47225, 1963.
14. * * * Brevet francez 1267409/1961.
15. Potop, R., Teodorescu, C. și Creangă, L. Brevet al Republicii Socialiste România 47224, 1963.
16. Popovici, N., Potop, P. și Brînduș, L., Brevet al Republicii Socialiste România 51316, 1966.
17. Potop, P. și Brînduș, L. Brevet al Republicii Socialiste România 51309/1966.

BREVETE

Procedeu de captare a tetraclorurii de titan

Brevet al Republicii Socialiste România nr. 44201
Titular: Ministerul Industriei Chimice
Autori: dr. ing. **Iuliu Moldovan**, ing. **Galina Maria Gruder**
Data înregistrării: 21.01.1965
Data publicării: 27.09.1966
Dosar: O.S.I. nr. 49096
Cl.: 12 n, 23/02

Invenția se referă la un procedeu de captare a tetraclorurii de titan din gazele rezultate din cuptoarele de clorurare a materialelor titanifere, caracterizat prin aceea că se absoarbe tetraclorura de titan din gazele răcite în prealabil la temperatura de 140—250°C, în soluții concentrate de acid clorhidric sau acid sulfuric, menținute la temperatura de 5—50°C.

Aplicarea invenției se poate realiza după cum urmează:

1. Într-un reactor de absorbție care conține 1 000 ml soluție 25% H_2SO_4 se introduc gaze rezultate la clorurarea materialelor titanifere, în cantitate corespunzătoare unui debit de 10 l/h tetraclorură de titan (debit dat în condiții normale). Gazele se introduc în reactor cu temperatura de 200°C, iar temperatura soluției de absorbție se menține la 20°C. În aceste condiții absorbția este practic totală, obținîndu-se după 3 ore de funcționare a reactorului o soluție cu un conținut de 250 g/l $TiCl_4$.

2. Într-un reactor de absorbție care conține 100 l soluție 30% HCl se introduc gaze de la clorurarea materialelor titanifere corespunzător unui debit de 940 l/h tetraclorură de titan (debit dat în condiții normale). Temperatura gazelor la intrarea în reactor este de 180°C, iar temperatura soluției de absorbție se menține la 10°C. După o funcționare de 4 ore la o absorbție practic totală, se obține o soluție cu un conținut de 320 g/l $TiCl_4$.

3. Într-un reactor de absorbție care conține 100 l soluție 30% HCl se introduc gaze de la clorurarea materialelor titanifere, corespunzător unui debit de 1 460 l/h tetraclorură de titan (debit dat în condiții normale). Gazele se introduc în reactor cu o temperatură de 180°C, iar temperatura soluției din reactorul de absorbție se menține la 25°C. După o funcționare de 3 ore se reține în soluție 370 g/l $TiCl_4$, la o absorbție practic totală.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— permite reținerea practic totală a $TiCl_4$, eliminînd pierderile din gazele reziduale care se înregistrează la procedeele bazate pe condensarea în trepte sau din gazele reziduale, după condensare prin procedee cunoscute;

— asigură, după prelucrarea soluțiilor de absorbție prin procedee cunoscute de precipitare a hexaclortitanatului de potasiu și descompunerea termică a acestuia, obținerea unei tetracloruri de titan de puritate ridicată.

Cornelia Leonte, Livia Ifrim, C. Calistru şi Maria Găburici

Posibilitatea folosirii sării solide care rezultă în procedeul cu diafragmă pentru electroliza cu mercur

În cadrul unor unităţi de obţinere a clorului există două secţii de electroliză a soluţiilor de clorură de sodiu: cu diafragmă şi cu catod de mercur. În acest caz, secţia de electroliză cu diafragmă utilizează drept materie primă saramura, de cele mai multe ori adusă prin conducte. În urma realizării procesului, în etapa de concentrare, rezultă sare solidă impurificată cu hidroxid de sodiu şi eventuale metale existente în saramură sau colectate în cursul procesului tehnologic. Secţia de electroliză cu mercur utilizează, conform cerinţelor tehnologice, sare solidă.

Existenţa acestui disponibil de sare solidă în secţia cu diafragmă, cît şi preţul de cost ridicat al transportului sării solide pun problema cercetării posibilităţii utilizării sării rezultate în procedeul cu diafragmă pentru electroliza cu mercur.

În ţara noastră există o asemenea situaţie. La capacităţi egale, utilizarea sării solide care rezultă la electroliza cu diafragmă ar permite aprovizionarea secţiei de electroliză cu mercur cu aproximativ 80% din cantitatea de sare solidă necesară.

Luînd în studiu problema folosirii sării rezultate în procesul de electroliză cu diafragmă pentru electroliza cu mercur, autorii şi-au propus să cerceteze: prezenţa metalelor cu acţiune dăunătoare în materia primă naturală, posibilitatea şi gradul impurificării saramurii în cursul procesului tehnologic, gradul de descompunere a amalgamului în condiţiile impurificării sării şi verificarea comportării saramurii impurificate în procesul de electroliză.

În această lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate în condiţii de laborator.

I. Influenţa impurităţilor prezente în saramură asupra descompunerii amalgamului de sodiu şi posibilităţile impurificării electrolitului cu substanţe dăunătoare procesului de electroliză cu mercur

Procesul descompunerii amalgamului alcalin a constituit obiectul unui mare număr de cercetări. În cadrul acestor cercetări s-a elaborat teoria descompunerii amalgamului şi s-a stabilit ecuaţia cinetică a descompunerii amalgamului [1—7]. S-a studiat de asemenea influenţa impurităţilor din saramură şi mercur, a alcalinităţii, cît şi a unor adaosuri superficial active asupra vitezei de descompunere a amalgamului alcalin [8—14]. Rezultatele cercetărilor efectuate pînă în prezent privind influenţa impurităţilor asupra vitezei descompunerii amalgamului alcalin se pot evidenţia prin următoarele concluzii principale:

— G. I. Volkov [14] stabileşte că dintre metalele care acţionează asupra amalgamului de sodiu se pot exclude, în cercetarea influenţei asupra descompunerii industriale a acestuia, acele metale care se găsesc peste un miligram la litrul de saramură, deoarece metoda actuală de purificare a saramurii garantează absenţa lor peste această limită. După acelaşi autor, metalele care se pot găsi, ca impurităţi, în saramura folosită în industrie sub 1 mg/l şi care au o acţiune dăunătoare sînt: Ge, V, Cr, Mo.

— G. Angel [8], studiind sistematic acţiunea impurităţilor, arată că viteza descompunerii amalgamului se măreşte în prezenţa V, Mo, Cr şi că acţiunea dăunătoare a acestora se intensifică mult în prezenţa Fe, Cu, As, şi la creşterea *p*H-ului.

— J. Balej şi colaboratorii [15—20] publică o serie de lucrări referitoare la influenţa impurităţilor asupra descompunerii amalgamului de sodiu. În cadrul acestora sistematizează datele existente în literatura de specialitate şi efectuează cercetări experimentale privind influenţa asupra procesului de descompunere a amalgamului alcalin a unor metale luate separat, influenţa concomitentă a unor metale, a alcalinităţii, cît şi a condiţiilor hidrodinamice. Cercetările se efectuează în procesul descompunerii, cît şi în procesul de electroliză. J. Balej arată că atît datele existente în literatură cît şi cercetările proprii permit clasificarea impurităţilor care influenţează descompunerea amalgamului în trei grupe:

1. Prima grupă cuprinde metalele care formează cu mercurul amalgame ce se descompun în prezenţa apei, cu formare de hidroxizi insolubili, care formează o crustă la suprafaţa amalgamului. Metalele din această grupă nu au o influenţă negativă considerabilă asupra vitezei de descompunere a amalgamului, însă intensifică acţiunea altor impurităţi. Din această grupă fac parte calciul şi magneziul.

2. A doua grupă cuprinde metalele care, singure, nu au o influenţă remarcabilă asupra vitezei descompunerii amalgamului, influenţa dăunătoare manifestîndu-se în prezenţa metalelor din prima grupă. Reprezentanţii principali ai acestei grupe sînt Fe şi Cu.

3. A treia grupă cuprinde elementele care nu formează amalgame şi care, reducîndu-se la suprafaţa amalgamului la metale, formează centri activi de degajare a hidrogenului, şi anume: V, Cr, Mo, Ti, Os, U, Pd.

Ionii OH^- prezenţi în soluţie întîrzie reducerea Cr, Ni, V, Mo, Ti şi în felul acesta micşorează acţiunea dăunătoare a acestora. Rezultatele efectului prezenţei simultane a acestor impurităţi depinde de preponderenţa uneia sau a alteia dintre acestea.

Cercetarea influenţei impurităţilor, atît individual cît şi în cazul prezenţei simultane, a arătat că rezultatele acţiunii impurităţilor depind şi de condiţiile hidrodinamice, respectiv de viteza de curgere a amalgamului şi a saramurii. Rezultatele cercetărilor arată că, cu cît viteza de curgere a amalgamului este mai mare, cu atît durata de contact a impurităţilor cu amalgamul este mai mică şi ca urmare acţiunea dăunătoare a acestora scade. Impurităţile în cantitate mică sînt dăunătoare numai la o viteză mică a amalgamului; la o viteză mare a acestuia efectul dăunător al impurităţilor poate fi neglijat.

Experienţele efectuate au arătat, de asemenea, că în prezenţa impurităţilor conţinutul de hidrogen în clor se măreşte într-o oarecare măsură cu creşterea densităţii de curent.

Din cele prezentate rezultă că problema influenţei impurităţilor asupra vitezei de descompunere a amalgamului alcalin nu este încă total rezolvată, deoarece în cazul prezenţei simultane a impurităţilor cu acţiuni diferite nu se poate stabili rezultatul global al acţiunii acestora. Ţinînd seamă de importanţa condiţiilor hidrodinamice, este evident, de asemenea, faptul că numai pe baza experienţelor de laborator nu se pot trage concluzii definitive asupra condiţiilor descompunerii amalgamului din electrolizoarele industriale.

Este necesar să se cerceteze în continuare influenţa prezenţei simultane a impurităţilor în condiţiile electrolizoarelor industriale.

Ţinînd seamă de natura elementelor care intensifică viteza descompunerii amalgamului, în continuare s-a cercetat posibilitatea acumulării acestora în sarea solidă rezultată la electroliza cu diafragmă, atît datorită prezenţei lor în materia primă, cît şi acumulării în cursul procesului tehnologic.

a) *Impurităţi provenite din materia primă.* Obişnuit, în materia primă naturală impurităţile dăunătoare se găsesc în cantităţi foarte mici. Creşterea concentraţiei acestora la valori dăunătoare în procesul de electroliză se poate realiza numai printr-un proces de acumulare. În tabela 1 este exemplificată compoziţia medie a sării din bazinul Tg. Ocna.

Din datele prezentate în tabelă se observă că în materia primă există în cantităţi extrem de mici, de ordinul părţilor pe milion, elemente dăunătoare Cr şi V. În acelaşi timp se găsesc Cu şi Fe, care amplifică acţiunea dăunătoare a Ca şi Mg.

b) *Impurităţi provenite din circuitul tehnologic.* În cazul unei scheme tehnologice combinate — după care clorura de sodiu rezultată în instalaţia cu diafragmă este utilizată în procedeul cu mercur — posibilitatea trecerii elementelor dăunătoare în clorura de sodiu solidă apare datorită corodării materialului din care este confecţionată aparatura din secţia de electroliză, purificare şi, în special, din secţia de evaporare, precum şi datorită trecerii în soluţie a acestor elemente, prezente de multe ori în anozii de grafit din secţia cu diafragmă. Pe baza datelor din literatură [8, 21], anozii pot conţine V şi Ge.

Tabela 1

Conţinut	Raportat la substanţă anhidră		Raportat la soluţia saturată, mg/l
	%	p.p.m.	
Umiditate	0,045		—
Insolubile	0,402		—
SO_4^{2-}	0,414		1 304
Ca	0,18		567
Mg	0,00323		10,17
Fe		0,369	0,116
Si		2,124	0,669
Cu		0,277	0,08725
V		0,0160	0,00504
Cr		0,006	0,00189
Al		0,006	0,00189
Ni		0,003	0,00094

În cazul schemei tehnologice existente în momentul de faţă, situaţia este următoarea: în secţia de purificare posibilitatea introducerii elementelor dăunătoare în saramură apare numai ca urmare a procesului de coroziune a utilajului. Deoarece materialul de construcţie este oţel obişnuit, în saramură poate trece doar fierul, o corodare mai intensă a utilajului avînd loc în special la preîncălzitoarele de saramură. La trecerea saramurii în secţia de electroliză se pot introduce în soluţie, în special, Fe, V, Ge (eventual Si), ca urmare a trecerii acestor elemente în electrolit, prin corodarea utilajului şi distrugerea anozilor. Sursa principală de impurificare o constituie însă, după părerea autorilor, secţia de evaporare a soluţiei cadodice. Pentru construcţia utilajului din această secţie se utilizează oţel obişnuit, oţel antiacid de tip V2A, fontă şi cupru. Trecerea metalelor în soluţie este intensificată datorită faptului că se lucrează la temperaturi ridicate, în soluţii puternic alcaline.

De asemenea, în procesul cu diafragmă, spălarea pe centrifugă nu asigură îndepărtarea completă a hidroxidului de sodiu, sarea separată conţinînd cantităţi de hidroxid de sodiu care variază funcţie de condiţiile de cristalizare şi spălare.

În concluzie, în sarea separată la centrifugă pot exista, funcţie de condiţiile de lucru, multe din elementele care măresc viteza de descompunere a amalgamului de sodiu, majoritatea elementelor care amplifică acţiunea acestora, hidroxid de sodiu, cît şi alte impurităţi a căror acţiune nu a fost încă cercetată.

În literatura de specialitate s-au propus metode pentru cercetarea gradului de puritate numai al saramurii iniţiale. V. Stockmann şi R. Landsberg [22] arată că pentru controlul calităţii saramurii iniţiale se folosesc metodele:

1. Analiza cantitativă. Metodele de analiză cantitativă utilizate sînt metoda spectrochimică și metoda cu picătură de mercur.

2. Descompunerea chimică a amalgamului.

3. Probe în aparate-model în care se încearcă să se reproducă, pe cît posibil, condițiile industriale.

Considerăm că în cazul prezenței simultane, în saramură, a impurităților cu efecte contrare, chiar cunoașterea cantitativă a conținutului în impurități nu permite stabilirea acțiunii totale a acestora în procesul de obținere a amalgamului de sodiu, ci poate da cel mult unele indicații calitative asupra comportării acestora.

Acțiunea totală a impurităților depinzînd și de condițiile hidrodinamice trebuie determinată pentru fiecare tip de electrolizor. Deoarece, în procesul cu diafragmă, fiecare lot de sare poate avea o altă compoziție, funcție de condițiile realizării procesului, apare necesitatea verificării industriale a fiecărui lot de sare în parte, lucru practic imposibil. În același timp, aparatele-model indicate pînă acum în literatură nu reproduc cu fidelitate condițiile hidrodinamice din electrolizoarele industriale.

Pentru stabilirea comportării sării rezultate în procedeul cu diafragmă pentru electroliza cu mercur, autorii consideră că se poate utiliza metoda descompunerii chimice, care indică comportarea relativă a sării separate la centrifugă față de sarea pură, cît și a diferitelor loturi de sare între ele. Pentru aprecierea absolută a posibilității utilizării sării pentru electroliza cu mercur, verificarea industrială este, în felul acesta, necesară numai pentru situațiile-limită.

II. Partea experimentală

Probele de sare s-au colectat în diferite perioade în intervalul ianuarie 1964 — aprilie 1965.

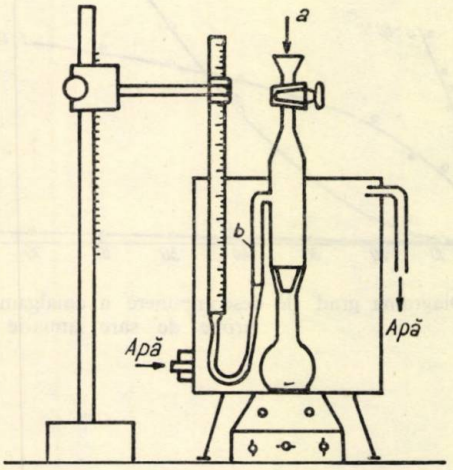


Fig. 1. Instalația de laborator pentru stabilirea vitezei de descompunere chimică a amalgamului de sodiu.

De asemenea s-au colectat probe sistematice într-un interval mai lung, cît și probe luate în condiții de funcționare normală și defectuoasă a instalației (fig. 2).

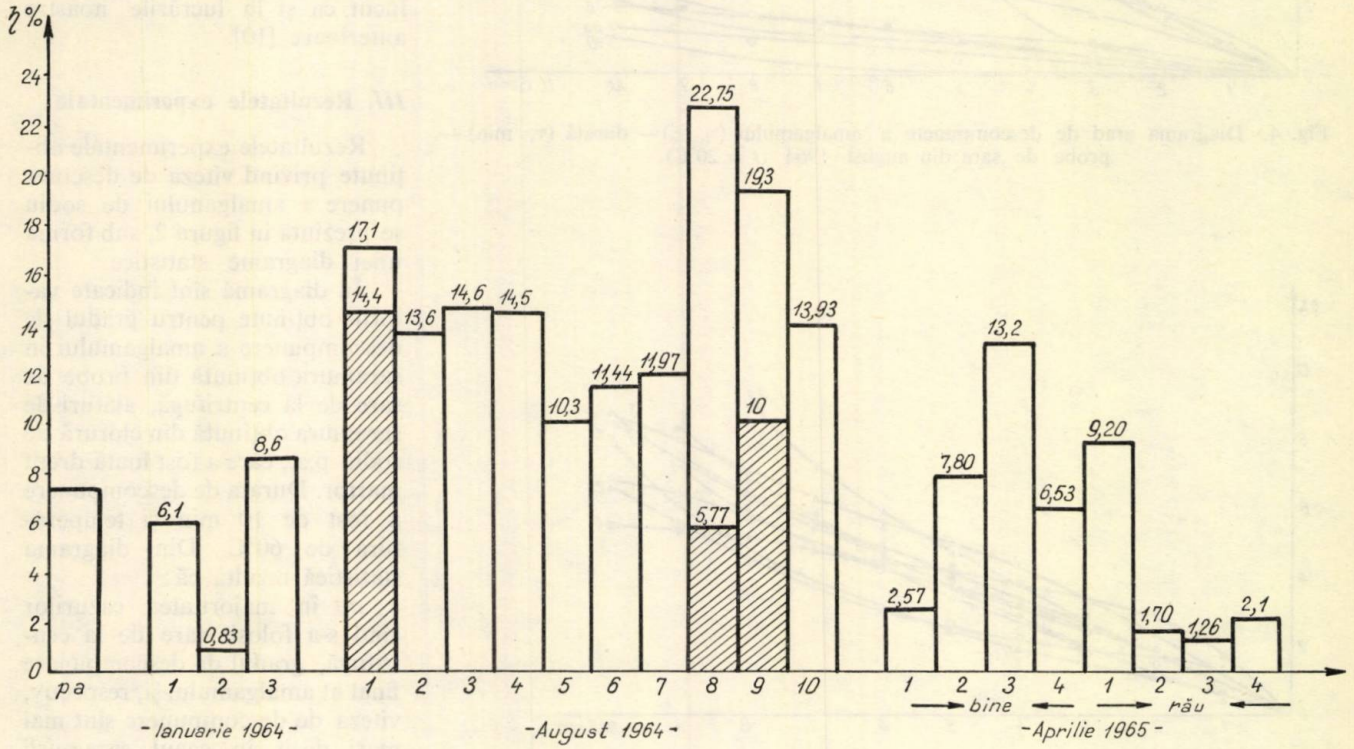


Fig. 2. Diagrama statistică privind gradul de descompunere a amalgamului de sodiu (η, %) în probe de sare recoltate în intervalul ianuarie 1964 — aprilie 1965 ($t = 60°C$, $\tau = 10$ min). Probele neutralizate sînt reprezentate haşurat.

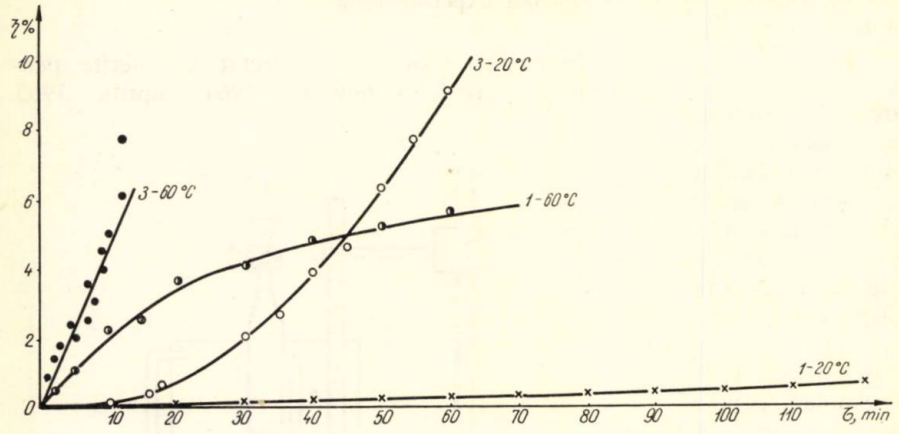


Fig. 3. Diagrama grad de descompunere a amalgamului (η, %) — durată (τ, min) — probe de sare ianuarie 1964.

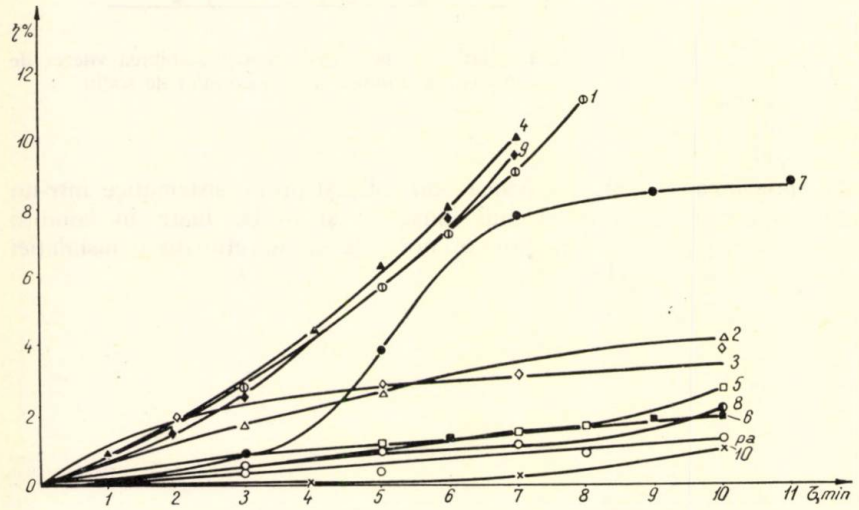


Fig. 4. Diagrama grad de descompunere a amalgamului (η, %) — durată (τ, min) — probe de sare din august 1964 ($t = 20°C$).

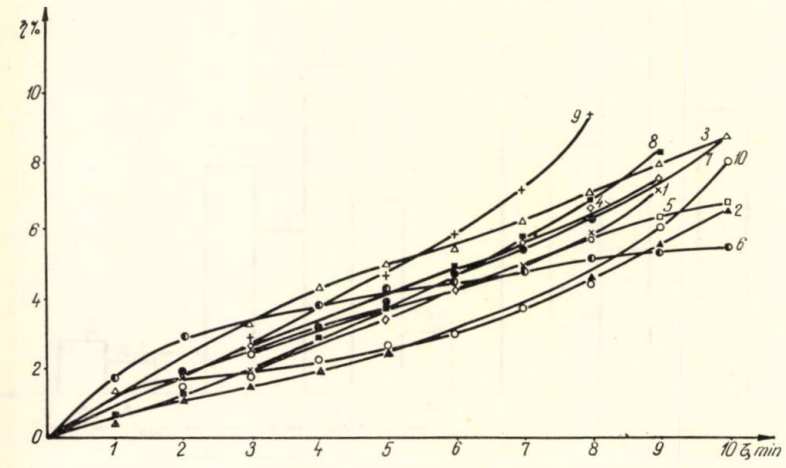


Fig. 5. Diagrama grad de descompunere a amalgamului (η, %) — durată (τ, min) — probe de sare din august 1964 ($t = 60°C$).

În cercetarea experimentală s-a măsurat viteza descompunerii chimice a amalgamului de sodiu în saramura preparată din sarea solidă obținută la centrifugă, comparativ cu saramura preparată din sare chimic pură. Viteza de descompunere a amalgamului a fost măsurată prin măsurarea cantității de hidrogen degajate în timp. Rezultatele obținute au fost verificate și prin determinarea concentrației sodiului în amalgam.

Instalația pentru descompunerea amalgamului, indicată în figura 1, se compune dintr-un balon prevăzut cu două ramificații, una (*a*) pentru introducerea saramurii și alta (*b*) pentru colectarea hidrogenului degajat, care se măsoară cu ajutorul unei biurete. Tot sistemul este introdus într-un vas termostat, agitarea amalgamului și soluției realizîndu-se magnetic. După atingerea temperaturii de lucru, se introduce amalgam și se determină volumul de hidrogen degajat în timp. La sfîrșitul descompunerii se măsoară și conținutul de sodiu în amalgamul final.

Pentru a asigura reproductibilitatea datelor, purificarea mercurului, obținerea amalgamului și păstrarea acestuia s-au făcut ca și în lucrările noastre anterioare [10].

III. Rezultatele experimentale

Rezultatele experimentale obținute privind viteza de descompunere a amalganului de sodiu se prezintă în figura 2, sub forma unei diagrame statistice.

În diagramă sînt indicate valorile obținute pentru gradul de descompunere a amalgamului în saramura obținută din probe de sare de la centrifugă, alături de saramura obținută din clorură de sodiu p.a., care a fost luată drept martor. Durata de descompunere a fost de 10 min și temperatura de 60°C. Din diagrama statistică rezultă că:

a) în majoritatea cazurilor cînd s-a folosit sare de la centrifugă, gradul de descompunere final al amalgamului și, respectiv, viteza de descompunere sînt mai mari decît în cazul saramurii preparată din clorură de sodiu p.a.;

b) într-o aceeași perioadă de timp, cu mici excepții, gradul de transformare prezintă același ordin de mărime;

c) nu se pot trage concluzii asupra purității saramurii pe baza modului în care a funcționat instalația de evaporare. Aceasta se datorește faptului că efectul unei defecțiuni în secția de evaporare nu se resimte imediat;

d) probele în care alcalinitatea a fost în prealabil neutralizată reprezentate hașurat în diagramă prezintă valori puțin mai mici ale gradului de descompunere a amalgamului față de probele alcaline.

Pe baza rezultatelor obținute se desprinde, deci, concluzia că în sarea de la centrifugă există impurități care au ca efect total mărirea vitezei de descompunere a amalgamului de sodiu. Pentru clarificarea naturii impurităților s-a procedat la determinarea calitativă a acestora prin metoda analizei spectrale. Rezultatele obținute nu sînt însă pe deplin edificatoare, deoarece impuritățile se găsesc în cantități foarte mici. S-a putut stabili, totuși, prezența în sare a Ca, Mg, Si, Al, Cu, Fe, Cr, V, W.

În continuare s-au trasat curbele cinetice de forma grad de descompunere — durată, descompunerea amalgamului realizîndu-se în soluții saturate de sare separată la centrifugă pentru temperaturile de 20 și 60°C. Curbele sînt reprezentate în figurile 3, 4, 5, 6.

Din datele prezentate se observă că variația gradului de descompunere în timp este foarte diferită de la saramură la saramură, în marea majoritate a cazurilor depășindu-se valorile obținute pentru saramura preparată din NaCl p.a. În electrolizorul „de Nora", în funcțiune la una din unitățile noastre, viteza de circulație a amalgamului este de aproximativ 0,4 m/s. Aceasta înseamnă că amalgamul rămîne în electrolizor o durată mai mică de 1 min. Pe curbele cinetice se observă că, la această durată, în toate cazurile gradul de descompunere a amalgamului este mai mic decît 1% și ca urmare conținutul de hidrogen în clor este mai mic decît 1% (hidrogen rezultat în descompunerea nepolarizată a amalgamului).

Deoarece sarea de la centrifugă are alcalinitate diferită, pentru a

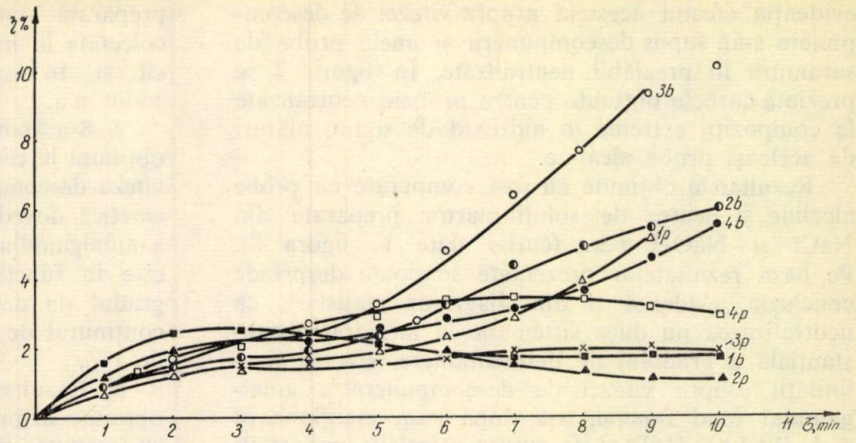


Fig. 6. Diagrama grad de descompunere a amalgamului (η, %) — durată (τ, min) — probe de sare din aprilie 1965 ($t = 60°C$):

b — probe recoltate la o funcționare normală a secției; *p* — probe recoltate la o funcționare defectuoasă a secției.

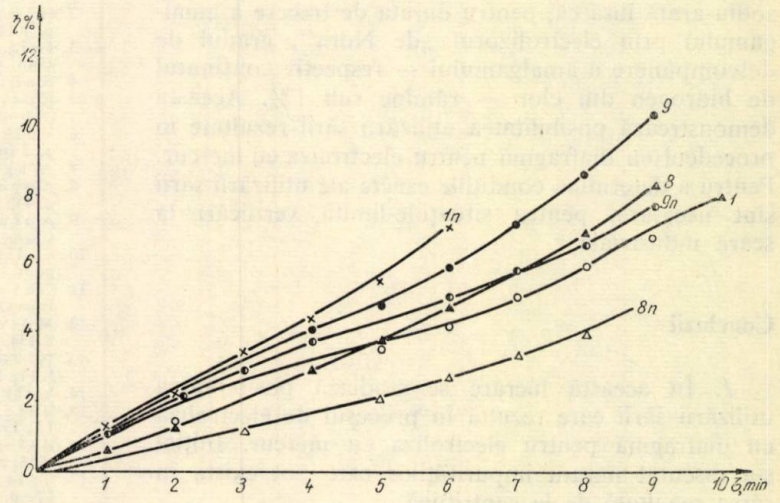


Fig. 7. Diagrama grad de descompunere a amalgamului (η, %) — durată (τ, min) — probe de sare alcaline și neutralizate, din august 1964 ($t = 60°C$):

1, 8, 9 — probe alcaline; *1n, 8n, 9n* — probe neutralizate.

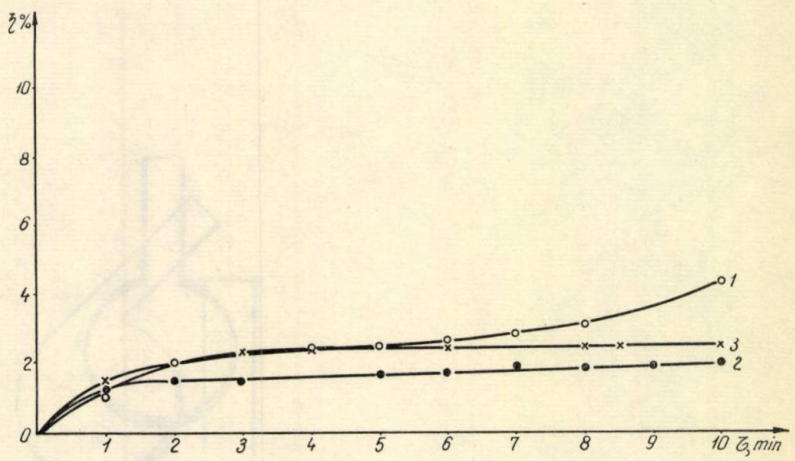


Fig. 8. Diagrama grad de descompunere a amalgamului (η, %) — durată (τ, min) — probe-martor — soluții neutre și alcaline de NaCl p.a. ($t = 60°C$):

1 — proba neutră; *2, 3* — probe alcaline.

evidenția efectul acesteia asupra vitezei de descompunere s-au supus descompunerii și unele probe de saramură în prealabil neutralizate. În figura 7 se prezintă curbele obținute pentru probele neutralizate la compoziții extreme în hidroxid de sodiu, alături de aceleași probe alcaline.

Rezultatele obținute au fost comparate cu probe alcaline și neutre de soluții-martor preparate din NaCl și NaOH p.a. (curbe date în figura 8). Pe baza rezultatelor prezentate se poate desprinde concluzia, evidentă și din diagrama statistică, că neutralizarea nu duce sistematic la micșorarea substanțială a gradului de descompunere, efectul alcalinității asupra vitezei de descompunere a amalgamului fiind funcție, așa după cum menționează și J. Balej [16], și de natura celorlalte impurități prezente în soluție.

Rezultatele menționate arată că sarea obținută în procedeul cu diafragmă conține, în proporții variate, impurități care măresc viteza de descompunere a amalgamului de sodiu. Curbele cinetice efectuate la descompunerea nepolarizată a amalgamului de sodiu arată însă că, pentru durata de trecere a amalgamului prin electrolizorul „de Nora", gradul de descompunere a amalgamului — respectiv conținutul de hidrogen din clor — rămîne sub 1%. Aceasta demonstrează posibilitatea utilizării sării rezultate în procedeul cu diafragmă pentru electroliza cu mercur. Pentru a determina condițiile exacte ale utilizării sării sînt necesare, pentru situațiile-limită, verificări la scară industrială.

Concluzii

1. În această lucrare se studiază posibilitatea utilizării sării care rezultă în procesul de electroliză cu diafragmă pentru electroliza cu mercur. Inițial s-a discutat natura impurităților care pot exista în sarea rezultată de la centrifugă.

2. S-a stabilit metoda și se indică instalația pentru determinarea acțiunii totale a impurităților asupra vitezei de descompunere a amalgamului de sodiu.

3. Prin metoda indicată s-a determinat viteza descompunerii amalgamului de sodiu, în saramura preparată din probe de sare de la centrifugă, colectate în intervalul ianuarie 1964 — aprilie 1965, cît și în saramura preparată din clorură de sodiu p.a.

4. S-a stabilit că, în majoritatea cazurilor, sarea obținută la centrifugă conține impurități care măresc viteza descompunerii amalgamului de sodiu. Curbele cinetice dovedesc însă că, pentru durata de trecere a amalgamului prin electrolizorul „de Nora" — care este în funcțiune la una din unitățile noastre — gradul de descompunere a amalgamului, respectiv conținutul de hidrogen în clor, are valori mai mici de 1%.

5. Rezultatele indică posibilitatea utilizării sării obținute în procesul cu diafragmă pentru electroliza cu mercur. Pentru determinarea condițiilor exacte de utilizare sînt necesare verificări la scară industrială.

Bibliografie

1. Frumkin, A. N. În: Z. Phys. Chem. **160,** 1932, p. 116.
2. Hammet, L. și Lorch, A. În: J. Am. Chem. Soc., **54,** 1932, p. 2 128.
3. Iofa, Z. A. și Pecikovskaia, Z. V. În: D.A.N., S.S.S.R., **56,** 1948, p. 265.
4. Kapzan, O. L. și Iofa, Z. A. În: J. Fiz. Him., **26,** 1952, p. 193.
5. Korșunov, V. N., Iofa, Z. A. și Frumkin, A. N. În: D.A.N., S.S.S.R., **141,** 1961, p. 143 și 413.
6. Volkov, G. I. și Emdina, R. I. În: J. Prikl. Him., **12,** 1959, p. 2 804.
7. Wagner, C. și Troud, W. În: Z. Electrochem., **44,** 1938, p. 391.
8. Angel, G. și Brännland, R. În: J. Electrochem. Soc., **99,** 1952, p. 442; 100, 1953, p. 39.
9. Antweiler, H., Kappey, H. J. și Meinhold, G. În: Chem. Ing. Techn., **34,** 1962, p. 387.
10. Calistru, C., Vasiliu, R. și Leonte, C. În: Bul. Inst. polit. Iași, serie nouă IV (VIII), p. 187.
11. Gavanda, L. și Hauser, O. Mitt. Chem. Forschungsinsnt. Ind. Österr., **8,** nr. 4, 1954, p. 87.
12. Motoo, S. și Kobayashi, E. În: J. Electrochem. Soc. Japan E-134, **30,** nr. 3, 1962.
13. Nikolaieva, N. V., Frumkin, A. N. și Iofa, Z. A. În: J. Fiz. Him., **26,** 1952, p. 326.
14. Volkov, G. I. În: J. Prikl. Him., **27,** 1954, p. 681.
15. Balej, J., Koudelka, V. și Paseka, I. În: Chem. prûmysl., **13,** 1963, p. 460.
16. Balej, J., Koudelka, V. și Paseka, I. În: Chem. prûmysl., **14,** 1964, p. 113.
17. Balej, J., Koudelka, V. Paseka, I. și Vondrak, J. În: Chem. prûmysl., **14,** 1964, p. 238.
18. Balej, J., Paseka, I. și Koudelka, V. În: Chem. prûmysl., **14,** 1964, p. 296.
19. Balej, J., Paseka, I. și Koudelka, V. În: Chem. prûmysl., **14,** 1964, p. 395.
20. Balej, J., Paseka, I. și Koudelka, V. În: Chem. prûmysl., **14,** 1964, p. 511.
21. Kozawa Akiya. În: Bull. Soc. Japan, **1,** 1956, p. 29.
22. Stockmann, V. și Landsberg, R. În: Chem. Techn., **17,** 1965, p. 148.

P. Gh. Zugrăvescu și M. A. Zugrăvescu

Determinarea culometrică a ionului sulfit

Aplicarea metodei culometrice pentru determinarea ionului sulfit în soluții apoase constituie încă un exemplu de înlocuire a metodei clasice de analiză printr-o metodă modernă instrumentală, rapidă, precisă și obiectivă. Există numeroase cazuri cînd se cere determinarea ionului sulfit ca măsură a cantității de sulf oxidat sau pentru controlul unei reacții de oxido-reducere cu variația cantității de ioni SO_3^{2-}. Metoda poate fi utilizată pentru determinarea sulfului total în produse organice [1, 2], cu condiția ca prin combustia acestora sulful să fie convertit și absorbit integral în soluție, sub formă de ioni SO_3^{2-} [3].

Față de metodele cunoscute (iodometrică, colorimetrică [4] ș.a.), aplicate în cazul unui conținut mic de sulf (< 0,05 %), metoda culometrică prezentată în această lucrare se deosebește ca principiu și performanțe, putînd fi utilizată pentru un domeniu larg de concentrații (de la cîteva p.p.m. sulf pînă la peste 0,05%), cu o aparatură relativ simplă, care se poate adapta automatizării, reducînd astfel la 2—3 min timpul necesar pentru o determinare.

Principiul metodei constă în oxidarea ionului sulfit la ion sulfat cu brom generat electrolitic și determinarea potențiometrică a punctului final*. Cantitatea de electricitate ($q = i.t.$) necesară reacției este măsura cantității de ioni SO_3^{2-} oxidați la ioni SO_4^{2-} după reacțiile:

la anodul generator: $2\ Br^- \rightarrow Br_2 + 2e$ (1)

în soluție: $SO_3^{2+} + H_2O + Br_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2\,Br^- + 2H^+$ (2)

Cînd oxidarea ionilor SO_3^{2-} la ioni SO_4^{2-} este completă, reacțiile la cei doi electrozi sînt următoarele:

la catod: $_2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

la anod: $_2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e.$

La electrodul negativ (catodul indicator) din circuitul de detectare are loc reacția:

$$Br_2 + 2e \rightarrow {}_2Br^-.$$

Apariția bromului în exces determină creșterea bruscă a curentului, ceea ce indică terminarea titrării culometrice.

Aparate, utilaj. Partea specifică a metodei o constituie celula culometrică cu patru electrozi din plăcuțe de platină (4 × 6 × 0,2 mm). Doi electrozi sînt legați în circuitul de detectare (fig. 1), iar ceilalți doi, prin intermediul unei punți de sare, în circuitul de generare. Celula are o capacitate de 100 ml și este prevăzută cu orificii pentru introducerea și evacuarea probei și cu agitare. Este confecționată din sticlă, din două părți ce se îmbină etanș prin șlif. În partea superioară sînt fixați electrozii cu borne pentru legături electrice. Electrodul negativ (catodul) din circuitul de generare se montează într-o incintă separată legată de celulă prin intermediul unei punți de sare (soluție KCl saturată), pentru ca hidrogenul degajat să fie în afara celulei. Agitarea (tip KPG) se face în tot timpul determinării pentru a asigura omogenizarea rapidă a soluției.

Alte aparate: un miliampermetru cu scala 0—25 mA, un potențiometru cu rezistență fixă de 100 Ω și rezistență variabilă de 50—60 Ω, un acumulator (sau baterie) de 2 V, un galvanometru de nul cu sensibilitate de 10^{-9} A/mm și redresor și stabilizator de curent continuu de 30—40 V.

Reactivi. Soluție apoasă KBr 0,1 *M*. (se calculează astfel încît concentrația soluției în celulă, după adăugarea probei de analizat, să fie KBr 0,1 *M*).

Soluție-etalon de Na_2SO_3 0,001 *M*. (se determină iodometric conținutul în sulf, într-un mililitru de soluție etalon).

Modul de lucru. Proba de analizat se introduce în celula culometrică, în cantități care să conțină cel puțin 10—15 μg sulf. Se adaugă soluție KBr 0,1 *M*. Se agită soluția și se urmărește în potențiometru stabilizarea sistemului. În acest moment se începe titrarea culometrică, prin conectarea la sursă a circuitului de generare. Se măsoară timpul, *t*, în secunde, și intensitatea curentului, *i*, în amperi, pînă în momentul terminării reacției (creșterea bruscă a curentului în potențiometru). Cantitatea de electricitate ($q = i.t.$) calculată este măsura cantității de ioni SO_3^{2-} oxidați la ioni SO_4^{2-} (reacțiile (1) și (2).

* Oxigenul din soluție trebuie îndepărtat pentru a evita erorile datorite reacției: $2SO_3^{2-} + O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-}$.

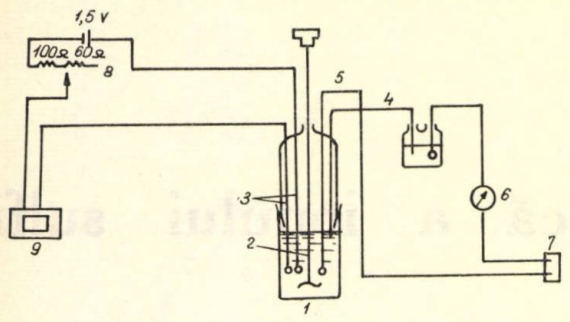


Fig. 1. Schema de principiu a instalației:

1 — celulă culometrică; *2* — agitator; *3* — electrozii circuitului de detectare; *4* — punte cu KCl; *5* — electrozii circuitului de generare; *6* — miliampermetru (0—100 mA); *7* — sursă de curent continuu stabilizat; *8* — potențiometru; *9* — înregistrator.

Rezultatul poate fi exprimat în SO_3^{2-} sau în sulf g/l:

$$SO_3^{=} = \frac{i.t.A}{96\,500} \cdot \frac{1\,000}{Xg},$$

unde:

A este echivalentul-gram al ionului SO_3^{2-};
Xg — greutatea probei, g.

Greutatea, în grame, a sulfului conținut în SO_3^{2-}, care este oxidat la SO_4^{2-} cînd trece prin circuitul de generare 1 mA timp de 1 min este de $0{,}09618.10^{-3}$ g (calculat după relația lui Faraday, în care 96 500 culombi sînt necesari pentru oxidarea sau reducerea unui echivalent-gram).

Rezultate și discuții. În tabela 1 sînt prezentate rezultatele obținute prin determinarea culometrică, în comparație cu determinarea iodometrică a ionului SO_3^{2-}. Metoda se poate aplica cu rezultate bune pentru un interval mare de concentrații (de la < 5 p.p.m. pînă la sute de p.p.m.).

În circuitul de generare se lucrează cu un curent < 3 mA, pentru care se obține un timp de titrare de cîteva zeci de s (în funcție de concentrația în ioni SO_3^{2-}). În aceste condiții, punctul final al titrării este observat cu ușurință.

Tabela 1

Conținutul în ioni SO_3^{2-}, p. p. m.	Metoda	
	iodometrică	culometrică
11	13 12 13	11 11 12
23	25 24 25	23 24 24
150	153 151 153	150 149 151

Se lucrează cu un curent continuu bine stabilizat. Variația intensității curentului în circuitul de generare afectează determinarea în cazul (cel mai zrecvent) cînd aparatul nu are posibilitatea să integreze automat cantitatea de electricitate care trece în timpul t prin circuitul de generare. Există posibilitatea adaptării metodei la determinări continue, dar în acest caz este necesară o aparatură specială [2].

Durata unei determinări este de 2—3 min și sensibilitatea de aproximativ 2 p.p.m.

Bibliografie

1. Hibbs, L. E. și Wilkins, D. H. În: Anal. Chim. Acta, 20, nr. 4, apr. 1959, p. 344—351.
2. * * * Siggia — Continuous Analysis of Chemical Process Systems. John-Wiley & Sons, New-York, 1959, p. 201—207.
3. Glass, J. R. și Moore, E. J. În: Anal. Chem., 32, nr. 8, aug. 1960, p. 1 265—1 267.
4. Krumbhelz, K. În: Chem. Tech., (Berlin), nr. 10, 1965, p. 619—620.

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

OBŢINEREA DE BENZINE şi de negru de fum din cărbune constituie una dintre problemele de care un grup de cercetători din S.U.A. se ocupă din anul 1950. Rezultatele obţinute pînă în prezent în fază de laborator permit să se întrevadă posibilitatea obţinerii unei benzine cu indiu octanic egal cu 100, la un preţ de cost ce nu depăşeşte pe cel al unor asemenea benzine obţinute din ţiţei. Din calculele făcute rezultă că într-o instalaţie ce prelucrează zilnic 10 000 t cărbune se pot realiza 10,3 mil. barile benzină anual la un preţ de cost comparabil cu cel al benzinei din ţiţei şi cu un beneficiu de 8,4%. Procedeul constă în dizolvarea cărbunelui într-un dizolvant care permite la încălzire obţinerea unei soluţii. Această soluţie se filtrează pentru eliminarea cenuşii, şi apoi se prelucrează la fel ca uleiurile minerale brute. În acest an se va pune în funcţiune o instalaţie-pilot menită să confirme parametrii de lucru puşi la punct în fază de laborator.
Un alt procedeu de valorificare superioară a cărbunelui pus, de asemenea, recent la punct constă din obţinerea de negru de fum. În acest scop trebuie utilizaţi cărbuni conţinînd circa 35% materii volatile. Prin încălzirea foarte bruscă a unor astfel de sorturi de cărbuni, materiile volatile se destind pulverizînd particulele de cărbune, fapt ce permite formarea unor particule fine de negru de fum. În instalaţia experimentală în care s-a studiat acest procedeu, cărbunele a fost încălzit în două etape, în prima la 705°C şi apoi la 1 260°C.

PURIFICAREA GAZELOR REZIDUALE rezultate la fabricarea acidului sulfuric constituie o necesitate absolută datorită acţiunii toxice a picăturilor foarte mici de acid sulfuric care se răspîndesc nu numai în zona de fabricaţie, ci şi pe o suprafaţă relativ largă în jurul acesteia. Studii recente au dus la concluzia că în cazul unor instalaţii mari se pierd prin pulverizare în aer pînă la 11 t acid sulfuric zilnic. În vederea reducerii acestor pierderi în care picăturile de acid sulfuric sînt dispersate sub forma unei ceţe fine, s-au preconizat instalaţii de filtrare a gazelor reziduale cu fibre de teflon care reţin picăturile de acid sulfuric ale căror dimensiuni ajung pînă la cîţiva microni. Asemenea filtre s-au dovedit a fi cele mai avantajoase din punct de vedere economic în comparaţie cu aparatele de precipitare electrolitică, cu filtrele cu cocs sau cu spălătoarele de gaze de tip Venturi, amortizarea cheltuielilor legate de realizarea lor făcîndu-se într-un an prin recuperarea suplimentară a acidului sulfuric cu ajutorul lor.

UN NOU PROCEDEU PENTRU FABRICAREA UREEI a fost prezentat anul trecut la seminarul pentru îngrăşăminte ţinut la Kiev sub auspiciile Organizaţiei Naţiunilor Unite. În general perfecţionările aduse în ultimii ani în fabricaţia ureei se axează pe stabilirea unor condiţii optime între echilibrele vapori-lichid care intervin în reacţie. Noul procedeu, care se bazează în întregime pe considerente termodinamice, a fost denumit din acest motiv procedeul termouree. El constă din amestecarea celor doi reactanţi, amoniacul şi bioxidul de carbon sub o presiune de 200—280 at, la o temperatură cuprinsă între 150 şi 200°C. Din reacţie rezultă carbamat care se deshidratează la uree. Contrar procedeelor clasice carbamatul care nu s-a deshidratat nu este supus reciclării. Masa de reacţie rezultată din reactor conţinînd uree, carbamat, amoniac şi apă este încălzită rapid pentru eliminarea excesului de amoniac. Apoi soluţia, bogată în uree şi carbamat, este încălzită într-o instalaţie separată, alcătuită dintr-un recipient prevăzut cu serpentine de încălzire, pentru descompunerea totală a carbamatului în uree şi bioxid de carbon. Rezultă, în final, o soluţie de uree lipsită de carbamat. Bioxidul de carbon şi amoniacul rezultaţi prin descompunerea carbamatului sînt reciclate. Noul procedeu elimină astfel toate dispozitivele de absorbţie a carbamatului, pompele de recirculaţie, condensatoarele de amoniac, schimbătoarele de căldură şi pompele centrifuge din procedeele uzuale.

ÎMBOGĂŢIREA GAZULUI DE SINTEZĂ ÎN OXID DE CARBON se poate realiza printr-un nou procedeu prin difuziune selectivă cu ajutorul membranelor de paladiu. Pînă acum membranele de paladiu erau folosite numai la purificarea hidrogenului prin difuziune, permiţîndu-se obţinerea unui hidrogen de 99,999% puritate. Aplicînd acelaşi procedeu la gazele rezultate prin reformare catalitică se poate ridica conţinutul în oxid de carbon al acestora de la 40 la 80%. Acest procedeu va înlocui actualele metode care constau din reacţia dintre oxid de carbon şi o olefină în prezenţa unui catalizator acid.
Prima instalaţie industrială de concentrare a gazului de sinteză realizată în S.U.A. este alcătuită din 24 celule de difuziune. Membranele de difuziune sînt confecţionate dintr-un aliaj de paladiu-argint. Instalaţia este foarte compactă ocupînd un volum redus (2 × 4 × 1,8 m). Gazul de sinteză la temperatura obişnuită este comprimat la 40 at şi trecut printr-o serie de filtre pentru reţinerea umidităţii. După uscare gazele se destind la 30 at şi se încălzesc la 165°C prin trecerea lor printr-un schimbător de căldură. Apoi, gazele sînt încălzite în continuare la 370°C şi introduse la această temperatură în celulele de difuziune, în care membranele au forma unor ţevi prin care hidrogenul difuzează în spaţiul intertubular, în timp ce oxidul de carbon nu difuzează. Instalaţia funcţionează continuu şi trebuie oprită o dată pe an pentru eliminarea unui uşor depozit de cocs ce se formează pe suprafaţa membranelor. Gazul de sinteză astfel concentrat este folosit la fabricarea neoacizilor (acid neopentanoic, heptanoic, decanoic, tridecanoic).

FIBRELE DE NITRURĂ DE BOR rezistă în atmosferă oxidantă la temperaturi de pînă la 925°C şi în atmosferă inertă la temperaturi de pînă la 2 200°C, fără să sufere vreo degradare sensibilă. Aceste fibre rezistă la acţiunea majorităţii dizolvanţilor organici şi la agenţii corosivi mai bine decît nitrura de bor pulverulentă. Aceste fibre pot fi imersate în fier, aluminiu, criolit, cupru şi zinc topit fără să se descompună şi sînt rezistente la acţiunea clorului pînă la temperatura de 700°C. Datorită acestor proprietăţi fibrele de nitrură de bor pot fi folosite la filtrarea metalelor topite sau la filtrarea gazelor fierbinţi, nemaifiind necesară o răcire prealabilă a acestora. Un alt domeniu de utilizare a acestor fibre este ca material de armare a metalelor şi a materialelor plastice. Aceste fibre se produc în prezent cu diametre de 5—7 μ.

O NOUĂ METODĂ DE OBŢINERE A COBALTULUI constă din prăjirea sulfatantă a piritelor cobaltifere urmată de spălarea cenuşilor rezultate cu apă pentru eliminarea metalelor neferoase. După eliminarea din soluţie a cuprului, nichelului, zincului şi aluminiului, se precipită cobaltul cu ajutorul hidrogenului sulfurat. Sulfura de cobalt separată este redusă cu hidrogen la cobalt metalic.

UN NOU PROCEDEU DE FABRICARE A ÎNGRĂŞĂMINTELOR COMPUSE a fost recent pus la punct în Anglia. El constă din amestecarea fosfatului monoamonic cu azotatul de amoniu în prezenţa unei cantităţi de apă de numai 2—3%. După introducerea clorurii de potasiu în fază solidă amestecul este încălzit şi transportat în fază de topitură într-un granulator, din care rezultă granule dure, nefriabile, lipsite de porozitate, a căror manipulare şi depozitare sînt mult mai uşoare decît ale îngrăşămintelor compuse obţinute prin procedeele uzuale.

AZBESTUL poate fi utilizat la armarea policlorurii de vinil pentru fabricarea de tuburi şi ţevi pentru canalizare. Spre deosebire de policlorura de vinil nearmată, care la fabricarea de conducte prezintă ca inconveniente principale un coeficient de dilatare termică ridicat şi pierderea rapidă a rigidităţii la creşterea temperaturii, policlorura de vinil armată cu azbest îşi menţine rezistenţele mecanice în limite de temperaturi mult mai largi. Experienţele efectuate comparativ au dus la concluzia că utilizarea azbestului ca material de armare a policlorurii de vinil va deschide acestui polimer noi domenii de utilizare.

UN PROCEDEU NOU DE FABRICARE A SULFATULUI DE POTASIU din clorură de potasiu recent a fost pus la punct în Canada. Noul procedeu constă din tratarea clorurii de potasiu cu sulfat de sodiu cu obţinerea unui sulfat dublu de sodiu şi potasiu denumit glaserit. Prin tratarea glaseritului cu noi cantităţi de clorură de potasiu se obţine sulfatul de potasiu.

O NOUĂ CLASĂ DE ANTIHELMINTICE lipsite de toxicitate pentru oameni şi animale, dar foarte active faţă de paraziţi, sînt derivaţii benzimidazolului. Dintre aceştia cei mai activi s-au dovedit a fi 6-(2-benzimidazolil)-2, 3, 5, 6-tetrahidro-(2,1-3)-imidazotiazol.

SILICAŢII ORGANICI AMONIZAŢI au găsit utilizări în industria lacurilor, precum şi ca agenţi de coagulare. Aceşti compuşi, ai căror cationi sînt alcătuiţi din derivaţi organici ai amoniacului şi ai căror anioni minerali sînt alcătuiţi din silice, au proprietăţi diferite, în funcţie de raportul silice/cation organic. Astfel, în cazul unui raport mic între cele două grupe, predomină caracterul organic al produsului, situaţie în care aceşti silicaţi se prezintă sub forma unor lichide vîscoase. În cazul unui raport silice/cation organic, intermediar se obţin produse care se comportă ca silicaţii de sodiu sau potasiu, lipsite însă de alcalinitate. Dacă asemenea produse sînt folosite ca liant la forma de turnătorie, cationul organic se distruge uşor şi complet la o încălzire moderată pînă la 400°C. Dacă raportul silice/cation organic este mare, aceşti compuşi se comportă ca nişte dispersii de silice ce pot fi utilizate la fabricarea unor vopsele rezistente la apă şi căldură. Cu ajutorul unor astfel de silicaţi s-au preparat vopsele pigmentate care au rezistat la temperaturi de pînă la 1 100°C fără deteriorări.

PROCEDEUL O. D. PENTRU DESULFURAREA HIDROCARBURILOR, pus la punct în R. F. Germană, se bazează pe utilizarea oxidului de sodiu. Spre deosebire de celelalte procedee curente de desulfurare prin hidrogenare, procedeul O.D. nu necesită utilizarea nichelului sau a altor catalizatori şi nici presiuni ridicate de lucru. Desulfurarea decurge în fază gazoasă la temperaturi între 180 şi 350°C, conform reacţiei: $2Na_2O + RSR = Na_2S + 2NaOR$. Compuşii de tipul NaO*R* au o viaţă foarte scurtă, ei descompunîndu-se la temperatura respectivă cu formare de carbon. Oxidul de sodiu se foloseşte în amestec cu un material inert sub forma unor brichete cu care se umplu coloanele de desulfurare. Din punct de vedere teoretic 100 kg oxid de sodiu pot elimina 26 kg sulf combinat sub formă de compuşi organici. În realitate, experienţele efectuate în instalaţii-pilot au arătat o eficienţă de numai 75%, ceea ce duce la un consum suplimentar de oxid de sodiu. În cazul desulfurării benzenului, procedeul O.D. a fost experimentat la o cantitate de benzen de 35 t, avînd un conţinut de 490 mg sulf/kg sub formă de tiofen. S-a obţinut un benzen cu un conţinut de sulf de 3 mg/kg.

NOI CATALIZATORI PENTRU DESCOMPUNEREA OXIZILOR DE AZOT au fost recent puşi la punct. Aceşti catalizatori pe bază de paladiu sau platină, depuse pe un suport ceramic, se prepară prin depunerea metalelor active sub forma unei dispersii apoase pe suportul ceramic, urmată de uscarea şi calcinarea suportului astfel impregnat. Noii catalizatori oxidează oxizii de azot reziduali din fabricile de acid azotic la azot şi oxigen elementar cu degajare de căldură, care se poate valorifica.

FABRICAREA DE POLIETILENĂ expandată cu ajutorul radiaţiilor a fost pusă la punct în Japonia de către Toyo Rayon, care a trecut la industrializarea procedeului. Prin acest procedeu volumul polietilenei poate creşte de la 10 la 40 de ori, în funcţie de necesităţi. Polietilena expandată are porii închişi şi prezintă următoarele calităţi în comparaţie cu alţi polimeri expandaţi: are o mare flexibilitate, o conductibilitate termică mică, absoarbe bine zgomotele şi şocurile, are o bună stabilitate dimensională şi o absorbţie de apă redusă. Polietilena expandată rezistă bine la îmbătrînire şi la diverşi agenţi chimici şi poate fi utilizată la confecţia de saltele, de dispozitive de absorbţie a vibraţiilor şi a zgomotelor şi ca material de ambalaj.

PROBLEMA OBŢINERII PROTEÍNELOR DIN HIDROCARBURI se află acum într-o nouă fază. În Nigeria şi în India se va construi cîte o instalaţie de deparafinare a motorinelor care va produce cantităţi importante de proteine pe baza procedeului pus la punct în Franţa de British Petroleum şi I.F.P.
În Anglia laboratoarele firmei Shell cercetează obţinerea de microorganisme, respectiv de proteine ce se pot dezvolta pe baza nutriţiei cu gaz metan. În S.U.A., Standard Oil împreună cu o filială a firmei elveţiene Nestle studiază posibilităţile utilizării unor proteine din hidrocarburi ca nutriţie pentru oameni. În acest scop se pleacă de la hidrocarburi parafinice purificate de tipul uleiului farmaceutic, care este transformat în proteine de către microorganisme într-un proces de fermentare continuu. Se apreciază că o instalaţie industrială pentru fabricarea de proteine de uz uman nu va fi pusă în funcţiune mai devreme de 5 ani.
În ceea ce priveşte cercetările privind obţinerea de proteine din gaz metan, acestea prezintă un interes deosebit pentru Anglia, pe coasta căreia s-au descoperit importante zăcăminte de gaze naturale. Cercetătorii de la Shell şi de la Institutul de tehnologie a gazelor au izolat numeroase bacterii pentru oxidarea metanului din surse naturale. Aceste bacterii dispersate în simple soluţii saline se reproduc cu randamente foarte mari în prezenţa metanului şi a aerului. Masa proteică rezultată are un conţinut convenabil de aminoacizi. Se apreciază că pentru obţinerea a 10 t proteine sînt necesare 2 mil. picioare cubice de gaze naturale. Proteinele obţinute din gaze naturale au un conţinut ridicat de vitamină B12, circa 10 mg/kg, faţă de 2,6 mg/kg cît conţine făina de peşte.

ÎMBUNĂTĂŢIREA RANDAMENTULUI DE FABRICAŢIE A HIDROXILAMINEI obţinute prin reducerea oxizilor de azot în prezenţa platinei se realizează prin menţinerea concentraţiei clorhidratului de hidroxilamină la 0,4—1,0 mol/l. Procedeul este continuu şi decurge la temperaturi între 65 şi 80°C, la un *p*H variind între 0,5 şi 3,0, cu un randament de circa 80%. Drept catalizator se foloseşte platina depusă pe cărbune activ impregnat în prealabil cu azotat de argint. Procedeul aparţine unei firme elveţiene.

UN NOU PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA GLIOXALULUI constă din tratarea etilenei cu acid azotic în mediu apos în prezenţa sărurilor de paladiu drept catalizatori, la temperaturi variind între 30 şi 80°C.
Concentraţia în acid azotic a masei de reacţie este ţinută între 2 şi 20%, iar cea de clorură sau azotat de paladiu folosit drept catalizator este de 0,01%.

NOI TIPURI DE ACUMULATOARE ELECTRICE sînt în curs de experimentare. Unul dintre acestea utilizează drept electrolit o masă ceramică conţinînd 90% oxid de aluminiu forma beta. Drept electrozi sînt folosiţi sodiul şi sulful. Electrolitul care are rolul unei site moleculare este permeabil la ionii de sodiu şi impermeabil la sulf sau la sulfura de sodiu. În timpul descărcării, ionii de sodiu migrează prin masa ceramică şi reacţionează cu sulful, formînd sulfura de sodiu. Acumulatorul funcţionează la temperaturi între 250 şi 300°C, iar căldura degajată în timpul funcţionării este suficientă pentru menţinerea temperaturii. Un asemenea acumulator suportă o capacitate de 330 Wh/kg, fiind astfel de 12—15 ori mai uşor decît acumulatoarele cu plumb.
Un alt tip de acumulator în curs de experimentare foloseşte drept anod zincul şi drept catod nichel poros prin care trece aerul. Drept electrolit este folosită o soluţie de hidroxid de potasiu. Capacitatea unui astfel de acumulator este de 120—140 Wh/kg.
De asemenea sînt în curs de experimentare acumulatoare cu litiu şi fluoruri anorganice, a căror capacitate teoretică atinge 1 300 Wh/kg. Pînă în prezent s-au realizat acumulatoare de acest tip cu numai 220 Wh/kg.
Problema înlocuirii acumulatoarelor cu plumb cu alte tipuri de acumulatoare cu o capacitate mai mare devine din ce în ce mai acută, ca urmare a dezvoltării rapide a producţiei de automobile şi a necesităţii înmagazinării de energie electrică în acumulatoare cu capacităţi cît mai mari de acumulare pe kilogram.

Cronică

Sesiunea de comunicări științifice a Societății de științe fizice și chimice din Republica Socialistă România

Societatea de științe fizice și chimice din Republica Socialistă România a organizat o ședință de comunicări între 20 și 22 octombrie 1966. Programul sesiunii a cuprins un simpozion de fizică cu tema «Spectroscopia herțiană — realizări în țara noastră în acest domeniu», urmat de sesiunea de comunicări științifice de fizică și un simpozion de chimie cu tema «Petrochimia — realizări și perspective» urmat de sesiunea de comunicări științifice de chimie.

În cadrul simpozionului de petrochimie s-au prezentat următoarele referate: Cercetarea științifică în Republica Socialistă România în domeniul hidrocarburilor și al sintezei petrochimice (I. V. Niculescu); Metode moderne de separare și purificare pentru obținerea monomerilor puri din produsele petroliere (V. Robu); Clasificarea și compoziția țițeiurilor din Republica Socialistă România; Zăcăminte noi (C. Creangă); Materii prime petroliere și detergenți biodegradabili (I. Drimuș); Industria petrochimică în Republica Socialistă România (I. Vulpe); Monomeri și catalizatori pentru sinteza polimerilor stereoregulați (Em. Angelescu).

La sesiunea de comunicări științifice de chimie s-au prezentat lucrările: Corelația cuantică între structura atomică și succesiunea elementelor în sistemul periodic (D. Totoescu); Deplasarea produselor de fuziune în atmosferă și depunerea lor la sol (V. Mageru); Măsura radioactivității lichidelor slab radioactive (V. Mageru, I. Coman, Mirela Niculescu și I. Marian); Studiul comparativ al metodelor gravimetrice de dozare a uraniului (Gh. Marcu și A. Botar); Oxidarea solvolitică a unor steroide (F. Hodoșan, A. Pop Gocan și N. Șerban); Derivați disubstituiți ai fenoxatelurinei (G. Vasiliu și A. Gioabă); Acetilarea 2-metilfenoxatiinei (O. Maior și N. Arsenescu); Săruri de ariltiazationiu (N. Arsenescu); Scindarea legăturii sulfonamidice cu esteri tiofosfororganici acizi (I. Almași și A. Hantz); Influența *p*H-ului asupra statisticii schimbului ionic al metalelor alcaline (M. Pascu); O nouă metodă de purificare a $CuSO_4$ (D. Lupu); Chimia spațială (M. Mironescu).

Sesiune de comunicări tehnico-științifice la Combinatul chimic-Craiova

Între 16 și 18 decembrie 1966 a avut loc la Combinatul chimic—Craiova prima sesiune de comunicări științifice a inginerilor și tehnicienilor acestui combinat. În cadrul acestei manifestări au prezentat lucrări și cercetători din alte combinate de îngrășăminte chimice și institute de cercetări.

Sesiunea a fost deschisă de către ing. Gh. Pria, director general, care a salutat în numele combinatului pe participanții acestei consfătuiri, relevînd prezența Ministerului Industriei Chimice și a institutelor de învățămînt superior din București, Craiova și Timișoara, a institutelor de cercetări ICECHIM, CHIMIGAZ, PETROCHIM, a institutelor de proiectare IPRAN, IPROCHIM și IPROSIN și a cercetătorilor de la combinatele de îngrășăminte cu azot din țară.

Ing. I. Geomăleanu, directorul tehnic al combinatului, a prezentat un referat amplu privind perspectivele cercetării tehnico-științifice la Combinatul chimic—Craiova. În cuvîntul său a arătat că, cu toate că uzina este încă necomplet intrată în funcțiune, s-a reușit a se folosi rezervele de cercetare existente în combinat, rezolvîndu-se în condiții bune o serie de probleme legate de bunul mers al uzinei. Astfel, un colectiv condus de ing. Popa Dan a pus la punct o tehnică nouă pentru realizarea alcoolizelor industriale, care a și fost brevetată. Pe această cercetare se va baza proiectarea unei instalații industriale (fabricarea acetaților de etil, butil, izobutil plecînd de la acetat de metil). A fost, de asemenea, evidențiată înlocuirea catalizatorilor de desulfurare pe bază de fier din import cu un catalizator indigen obținut din nămolul roșu de la fabricarea aluminei (colectiv Irina Melichian, Ion Vartolomei).

Lucrările sesiunii au ținut trei zile și au fost axate pe probleme privind îmbunătățirea tehnologiei existente a fabricării amoniacului, acidului azotic și îngrășămintelor cu azot, a catalizatorilor care vor fi fabricați în combinat, a sintezei butanolului și acetilenei, acetatului de vinil etc., precum și probleme de automatizare și metode analitice.

Astfel, colectivul condus de ing. M. Colesnicov a pus la punct un nou separator de ulei din gazele pentru sinteza amoniacului, aducînd ca element nou, față de separatoarele existente, o cameră de viteză redusă, unde se face depunerea uleiului separat de ciclon.

Epurarea gazelor reziduale de la fabricarea acidului azotic a constituit obiectul cercetării colectivului ing. Voichița Ciromela și chim. Erna Levin. Reținînd oxizii de azot pe un amestec de turbă și alcalii s-a obținut totodată și un îngrășămînt cu azot, cu un conținut de 8—12% substanță nutritivă.

S-au prezentat mai multe lucrări privind îmbunătățirea calității catalizatorilor și valorificarea catalizatorilor uzați. Se menționează colectivul chim. Maria Aron și I. Vartolomei care a pus la punct o metodă optimă de obținere a catalizatorului de metanizare. De asemenea, colectivul V. Ioviță și Clara Ioviță s-a ocupat de obținerea unui catalizator nemercuric pentru hidratarea acetilenei în fază de vapori.

Instalații de determinare a activității catalizatorilor au fost puse la punct de colectivele ing. Popa Dan și ing. S. Panait, ing. Schenker Werner, cu ajutorul cărora se va putea determina activitatea catalizatorilor obținuți în combinat (catalizator de cupru pentru hidrogenarea crotonaldehidei la butanol și catalizator de nichel pentru hidrogenarea nesaturatelor din butanol).

O serie de comunicări ale cercetătorilor din combinat au constituit o contribuție eficientă la sinteza poliacetatului de vinil emulsie (colectiv ing. I. Ipsilante, T. Zamfirescu, Maria Ștefănescu), scoțîndu-se în evidență economia realizată, de exemplu, prin înlocuirea acidului formic cu acid acetic.

În problema de automatizare, maistrul I. Covrig a expus referatul colectivului ing. Șt. Gîrlașu, A. Bucșe, I. Covrig privind utilizarea termistoarelor pentru măsurarea temperaturii lagărelor la agregatele în mișcare, înlocuind termorezistențele de cupru și platină cu termistoare, obținîndu-se precizie în regim de funcționare cu vibrații. Eugenia Popescu de la secția de amoniac a pus la punct o metodă de determinare a monoetanolaminei din soluțiile de NaOH și Na_2CO_3.

În afara cercetătorilor din combinat, au adus contribuția lor la succesul acestei sesiuni și reprezentanți din învățămîntul superior și institute de cercetare și proiectare.

Prof. dr. ing. I. Horescu de la Institutul politehnic—Timișoara a prezentat lucrarea «Dehidrogenarea în flux continuu, la presiuni variabile în microreactoare, a alcoolilor pe catalizatori de cupru» prin care s-au stabilit ecuațiile cinetice dehidrogenării alcoolilor etilici și izopropilici, determinîndu-se energia de activare și dependența vitezei de reacție de presiune, pe baza căreia s-au calculat coeficientul absolut de absorbție și echilibrul chemosorbției.

Ing. Zercicov A de la IPRAN și conf. ing. R. Mindis de la Institutul politehnic—Timișoara au pus la punct instalații de automatizare. Ing. Victoria Preda de la ICECHIM a expus studiul evitării coroziunii instalațiilor de purificare a gazului de conversie de CO_2 cu monoetanolamină de la fabricarea amoniacului. Rezultatele bune obținute prin folosirea inhibitorilor de coroziune, în special vanadatul de sodiu, vor servi la îmbunătățirea situației actuale de la Combinatul chimic—Craiova.

Ing. I. Duldner de la Institutul CHIMIGAZ—Mediaș a expus rezultatele experimentărilor în fază-pilot pentru sinteza și purificarea etanolaminei din oxid de etilenă și amoniac, care vor servi la fabricarea monoetanolaminei din țară, cu consecințe economice favorabile asupra prețului de cost.

Prima sesiune tehnico-științifică de la Combinatul chimic—Craiova a scos din nou în evidență rezultatele ce se obțin prin colaborarea dintre cercetătorii din combinat și cei din institutele de cercetări ale sectorului chimic și din învățămîntul superior. Trebuie subliniat nivelul științific ridicat la care au fost expuse lucrările și conduse dezbaterile.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Dinamica adsorbției și desorbției continue în pat fluidizat. Datorită unei bune amestecări a fazei solide și vitezei mari a schimbului de masă, concentrațiile componentelor în pat fluidizat sînt egale cu cele de echilibru. Pe baza datelor experimentale au putut fi înlocuite și rezolvate ecuațiile diferențiale ale dinamicii adsorbției în pat fluidizat. Calculul concentrației componentelor pentru aparate de adsorbție într-una sau mai multe trepte, în fazele gazoasă și solidă, poate fi efectuat pe baza ecuațiilor izotermelor de absorbție și ale bilanțului de materiale. Au fost stabilite principii teoretice care, comparate cu datele experimentale în ceea ce privește adsorbția metanului în aparate de adsorbție cu una și cu cinci trepte, au arătat o corespondență complet satisfăcătoare.

Todes, O. M. și Lezin, Iu. S., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, 11, nr. 8, aug. 1966, p. 11–13.

Emisia componentelor de diverse ordine în cazul difuziunii combinate induse. Într-o lucrare anterioară s-au obținut expresiile asimptotice ale componentelor cîmpului de radiație realizat în difuziune combinată indusă pentru un dipol punctiform monocromatic (de primă frecvență Stokes); s-a arătat că toate componentele (în afară de prima Stokes) radiază sub unghiuri anumite în raport cu direcția undei care cade pe substanță. Au fost calculate aceste unghiuri, precum și lățimile corespunzătoare. S-a stabilit însă că unghiurile obținute prin calcul diferă de cele constatate experimental datorită prezenței unui unghi între direcția de radiație și direcția vectorului de undă al componentelor radiate.
În lucrare se analizează tocmai unghiurile între direcția de radiație și direcția vectorului de undă al componentelor difuzate. Pe distanțe mari de dipoluri radiant se formează în mediu unde în creștere, ce prezintă diferențe între direcția de radiație și direcția de propagare a vectorului de undă. Au fost calculate unghiurile între aceste direcții, precum și lărgimile corespunzătoare.

Lugovoi, V. N., Opt. Spektroskopiia, 21, nr. 4, oct. 1966, p. 432.

Dimetilformamida ca dizolvant polar. III. Studii electrochimice ale acizilor slabi. Studii electrochimice ale acizilor protonici și ale acizilor Lewis în dimetilformamidă (DMF) confirmă autoionizarea dimetilformamidei:

$$2HCON(CH_3)_2 \rightleftharpoons [H_2CON(CH_3)_2]^+ + [CON(CH_3)_2]^-$$

Pentru a se cunoaște efectul acestui dizolvant asupra tăriei unor acizi slabi, s-au efectuat măsurători de conductibilitate specifică a soluțiilor de acizi acetic, propionic, izobutiric, mono- și dicloracetici și oxalic și de fenol în DMF de diferite concentrații molare. Deducerea, după curbele conductivitate/concentrație, a formării unor compuși de compoziție molară 1 : 1 între acizii carboxilici și DMF confirmă caracterul bazic al DMF.
Conductibilitatea echivalentă la diluție infinită a acizilor carboxilici și a fenolului în DMF a fost comparată cu valorile corespunzătoare obținute în apă și nitrobenzen. Valorile mai ridicate obținute în DMF sînt atribuite caracterului protonic al dizolvantului. De asemenea au fost stabilite reprezentările Fuoss-Krauss ale acestor șase substanțe. Din aceste reprezentări se pot deduce valorile pentru constantele de disociere, exprimate în termeni — log $K = pK$. Din comparația valorilor pK în DMF, apă și nitrobenzen, rezultă că acizii menționați sînt mai slabi în DMF decît în apă și puțin mai tari în nitrobenzen decît în DMF. Aceasta se poate atribui constantei dielectrice comparativ mai mici și caracterului mai puternic bazic al DMF.

Paul, R. C. și Sreenathan, B. R. Indian J. Chem., 4, nr. 8, aug, 1966, p. 348–352.

Căldurile schimbului ionic potasiu-litiu pe rășini polistirenice sulfonate. Cu ajutorul unei metode microcalorimetrice, foarte sensibile, au fost determinate căldurile de schimb ionic între K^+ și Li^+, la 25°C, pe rășini polistirenice sulfonate Dowex 50 W, cu un conținut de 1, 4, 8 și 16% divinilbenzen. Căldurile, care sînt exoterme la schimbul ionic K^+ în locul Li^+, și endoterme pentru schimbul invers, cresc cu gradul de reticulare. La extremitățile domeniului compoziției ionice a rășinii, variația căldurilor totale de schimb este rapidă, pe cînd în mijlocul acestui domeniu, ea este slabă. O descreștere a valorii absolute a căldurii de schimb, o dată cu creșterea ionului K^+, este în acord fie cu neuniformitatea rășinii provenite de la unele variații locale ale densității de reticulare, sau de la natura centrilor de schimb, fie cu legarea ionilor, ca în teoria Rice-Harris (după această teorie, descreșterea selectivității sau a căldurii totale de schimb se datorește faptului că rășina este capabilă să rețină cationii în două stadii — un stadiu nelegat, care nu are selectivitate, și un stadiu legat, care concordă cu selectivitatea globală a rășinii).

Heumann, W. R. și Patterson, D., Can. J. Chem., 44, nr. 18, sept. 1966, p. 2 139–2 142.

Entalpiile de vaporizare ale indiului și ale galiului determinate printr-o metodă ce folosește mai multe celule Knudsen. În scopul determinării presiunii de vapori la o temperatură bine definită se încălzesc simultan cîteva celule Knudsen într-un bloc masiv de molibden, care servește la menținerea constantă a temperaturii. Tehnica celulelor multiple permite într-o singură experiență (izotermă) determinarea unui set de presiuni de vapori cu o precizie sporită față de tehnica măsurătorilor individuale de presiune. Presiunea de vapori a indiului și galiului, precum și entalpiile lor de vaporizare au fost determinate pe această cale. Se găsește că la temperatura de 298°K entalpiile de vaporizare ale indiului și, respectiv, ale galiului sînt de 56,58 și de 64,62 kcal/atom-gram. Dispozitivul experimental și modul în care au fost efectuate determinările sînt descrise pe larg.

Macur, G. J., Edwards, R. K. și Wahlbeck, P. G., J. Phys. Chem., 70, nr. 9, sept. 1966, p. 2 956.

Calculul semiempiric al constantelor de cuplaj spin-spin în rezonanța paramagnetică electronică. Se utilizează orbitalii moleculari calculați conform cu teoria Huckel extinsă pentru a calcula constantele de cuplaj spin-spin între electronul neîmperecheat și nucleele posedînd moment magnetic nuclear. Se constată că rezultatele obținute sînt asemănătoare celor date de metoda hiperconjugării.
Se descrie programul de calcul utilizat pentru aplicarea cu ușurință a metodei folosind un calculator electronic. Rezultatele obținute sînt în bună concordanță cu experiența.

Patersson, G. A. și Mc. Lachlan, A. D., J. Phys. Chem., 45, nr. 2, iul. 1966, p. 628.

Utilizarea cationiților la studiul sistemelor complexe. O nouă metodă pentru evaluarea constantelor de stabilitate. Sistemul bismut-clorură

Loman, H. și van Dalen E. J. Inorg. Nuclear. Chem., 28, nr. 9, sept. 1966, p. 2 037–2 053.

Disocierea alcoolului butilic în soluție de KOH

Efremov, I. V., J. Fiz. Him., 40, nr. 9, sept. 1966, p. 2 075–2 078.

Transfer intermolecular de energie la reacțiile fotochimice în soluții de substanțe organice

Krongauz, V. A., Usp. Him., 35, nr. 9, sept. 1966, p. 1 638–1 656,

Intensitatea benzilor de absorbție în infraroșu în fază lichidă

Kabiel, A. M. și Tera, F. M., Z Phys. Chem. (Leipzig), 232 nr. 5/6. sept. 1966, p. 402–412.

CINETICĂ

Cinetica oxidării catalitice a benzenului la fenol în prezența ionilor de cupru. Oxidarea benzenului la 35 at și 185—230°C, cu aer, în prezența unei soluții apoase 0,05 m de $CuSO_4$, cu formare de fenol, decurge în faza apoasă, mărirea raportului benzen: apă peste 6: 100 ducînd la separarea unui strat benzenic, viteza maximă de oxidare scăzînd de la $6{,}9 \cdot 10^{-6}$ la $4{,}3 \cdot 10^{-6}$ moli/s, ca și constanta de viteză a reacției. Cu creșterea concentrației de ioni de Cu^{2+} de la $0{,}37 \cdot 10^{-2}$ la $2{,}75 \cdot 10^{-2}$ m, viteza maximă de reacție și constanta de viteză trec printr-un maxim. Se mai arată influența *p*H-ului, a presiunii oxigenului, a temperaturii și a prezenței cuprului metalic. Randamentul în fenol atinge 35—40% față de benzenul reacționat, crescînd cu ridicarea concentrației benzenului, cu micșorarea temperaturii și a timpului de reacție. Conversiile benzenului sînt, la aceste randamente, de 5—12%.

Meteliță, D. I. și Denisov, E. T., J. Fiz. Him., **40**, nr. 9, sept. 1966, p. 2 162—2 167.

Oxidarea compușilor organici de către săruri cobaltice. VII. Oxidarea toluenului și promotarea sa de acizi alifatici. Oxidarea toluenului cu perclorat de cobalt (III), în acetonitril apos, duce la acid benzoic, alcool benzilic, benzaldehidă, difenilmetan și difeniletan într-o reacție lentă de ordinul întîi față de $[Co^{III}]$ și [tol.]. În prezența acizilor propionic, izobutiric și pirolic, reacția de oxidare este mai rapidă, acizii oxidîndu-se și ei. Viteza mai mare este atribuită formării de radicali din acizii carboxilici. Funcție de natura acizilor, distribuția de produse de oxidare variază.

Cooper, T. A., Clifford, A. A., Mills, D. J. și Waters, W. A., J. Chem. Soc., B, sept. 1966, p. 793—799.

Cinetica oxidării alcoolilor benzilici la benzaldehide cu acid azotic

Ogata, Y., Sawaki, Y., Matsunga, F. și Tezuka, H., Tetrahedron, **22**, nr. 8, aug. 1966, p. 2 655—2 664.

Cinetica hidrogenării anilinei în fază de vapori pe un catalizator de cobalt-alumină

Hagiwara, H., Kojima, E. și Echigoya, E., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, nr. 8, aug. 1966, p. 1 800—1 806.

CATALIZĂ

Sinteza amoniacului pe catalizatori aliați. S-a studiat influența proprietăților catalitice ale fierului la sinteza amoniacului, prin formarea unor aliaje. Drept componentă de aliere s-au folosit crom, nichel și cupru. În vederea obținerii unor valori comparabile cu fierul pur s-au preparat, de asemenea, aliaje prin reducerea oxizilor respectivi. Fierul carbonilic, cu adaosurile adecvate de metale sau de oxizi de metale, a fost apoi transformat în magnetită, în modul cunoscut, prin topire în curent de oxigen. Cercetări rontgenografice efectuate au arătat că formarea de cristale mixte în faza de magnetită a avut loc numai în cazul nichelului și cromului. Prin reducerea spinelilor s-a stabilit formarea unui aliaj numai în cazul nichelului. Un amestec de hidrogen-azot, la 400°C, nu reduce Cr_2FeO_4. Toți catalizatorii preparați cu cupru prezintă, în stare redusă, pe lîngă fier, și cupru.
În privința energiei de activare, catalizatorii aliați cu pînă la 5% nichel manifestă practic aceeași energie de activare ca și fierul pur; cei cu 10—30% nichel manifestă o energie de activare cu mult mai mică, și factorul de frecvență este mult mai mic (de ordinul 10^5, față de $2{,}4 \cdot 10^8$ cît este la fierul pur sau de ordinul 10^7 la aliaje cu 1—5% Ni).

Brill, R. și Ohsumi, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, nr. 8, aug. 1966, p. 1 678—1 681.

Utilizarea catalizatorilor industriali în hidrogenarea acetofenonei. A fost studiată hidrogenarea acetofenonei cu catalizatori industriali de nichel la temperaturi de 205—250°C și la viteze volumice de la 0,1 la 1,5 h^{-1}. S-a constatat că, în cazul utilizării unui catalizator de nichel pe kieselgur, o influență mai mare asupra randamentului de produse rezultate din hidrogenare o are variația temperaturii, în timp ce în cazul utilizării catalizatorului de nichel-crom o influență mai mare o are variația vitezei materiei prime. Principalele produse rezultate din hidrogenarea în stare de vapori a acetofenonei au fost hidrocarburi, și anume în cazul unui catalizator de nichel pe kieselgur la 205°C s-au obținut randamente însemnate de etilbenzen, iar la 250°C de etilciclohexan. Catalizatorul nichel-crom este mai potrivit pentru obținerea compușilor cu oxigen decît nichelul pe kieselgur.

Mușenko, D. V., Lebedeva, E. G., Barinov, H. S., Ceaghina, V. S. și Himici, V. P., Neftepererabotka i Neftehimiia, nr. 8, 1966, p. 35—38.

Modificarea selectivității catalizatorilor în procesul de hidrogenare a grupei dienice. III. Modificarea catalizatorilor de cobalt cu cadmiu. 6-Metil-3,5-heptadien-2-ona se hidrogenează pe catalizatori Co-ZnO și $Co\text{-}Al_2O_3$ atît la dubla legătură 3,4 cît și la legătura 5,6. La adăugare de cobalt (pînă la 20% în greutate) hidrogenarea are loc în special la duble legături 3,4, conjugată cu grupa C = O. Catalizatul conține 46—52%-6-metil-5-hepten-2-onă și 32—37% metilheptanonă, fără a conține cetona izomeră 6-metil-3-hepten-2-onă.

Borunova, N. V., Freidlin, L. H. și Gvinter, L. I., Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Him., nr. 9, sept. 1966, p. 1 568—1 570.

Fenomene critice la acțiunea inhibitorilor în reacțiile de oxidare catalitică

Kozlova, E. G., Tarasova, G. F., Țepalov, V. F. și Șliapintov, V. I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 9, sept. 1966, p. 1 559—1 564.

Obținerea selectivității hidrogenării printr-un suport de gel de silice special format

Balandin, A. A., Patrikeev, V. V., Șolin, A. F., Bîcenkova, L. J. și Taber, A. M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **169**, nr. 6, aug. 1966, p. 1 362—1 365.

Modificarea catalizatorilor de schelet de nichel cu metale de tranziție

Fasman, A. B., Isabekov, A., Sokolski, D. V., Presniakov, A. A. și Cernovsova, K. I., J. Fiz. Him., **40**, nr. 9, sept. 1966, p. 2 086—2 093.

PROCESE ȘI APARATE

O analiză a absorbției cu recircularea absorbantului. Recircularea lichidului absorbant printr-o singură coloană, proces deseori aplicat în practică, nu este cea mai adecvată cale de a aplica recircularea. Eficiența absorbției cu recircularea agentului absorbant poate fi mult mărită subdivizînd procesul în mai multe etape separate, eficiența unei unități de absorbție cu absorbant recirculant crescînd cu numărul etapelor separate. Există o subdiviziune optimă a unei unități de absorbție în etape separate.
Se indică o metodă grafică care permite construcția unei instalații de recirculare a agentului absorbant, cu investiții minime. Metoda este ilustrată printr-un calcul referitor la absorbția 80% a unei componente active dintr-un amestec de gaze, folosind un dizolvant pur.

Bettelheim, J., Mondrý, F. și Skřivánek, J., Brit. Chem. Eng., **11**, nr. 9, sept. 1966, p. 1 021—1 024.

Studierea hidrodinamicii și a transferului de masă pe talere tangențiale. Cercetări asupra hidrodinamicii și transferului de masă pentru talere tangențiale efectuate în cazul desorbției CO_2 din apă cu ajutorul aerului, în intervale de viteză a gazelor de la 0,6 la 3,5 m/s și cu o densitate a stropirii de la 6 la 22 $m^3/m^2 \cdot h$, au arătat că un astfel de taler permite să se obțină valori ridicate pentru coeficienții de transfer de masă și pentru randament pînă la viteze ale aerului de 3,5 m/s pe întreaga secțiune a coloanei. La viteze mai scăzute ale gazelor (0,6—1,0 m/s) o parte din faza lichidă se scurge pe suprafața exterioară a grătarului, avînd un contact redus cu fluxul de gaze. În cazul vitezelor mari ale curentului de gaze se realizează un contact mai strîns al fazelor.

Slobadeanik, I. P., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 8, aug. 1966, p. 36—39.

Calcularea coloanelor cu talere fără determinarea numărului de talere teoretice. Calcularea coloanelor cu talere se bazează pe două metode principale. Prima pornește de la statica procesului și permite astfel o determinare analitică sau grafică a numărului de talere teoretice; a doua metodă se

bazează numai pe cinetica transferului de masă. Deşi, pe baza experienţei dobîndite şi a menţinerii unei tradiţii, metodele statistice mai sînt încă aplicate, ele ar trebui, cu timpul, să cedeze locul metodelor cinetice logice. În acest caz însă trebuie îmbunătăţite metodele de calcul al coeficienţilor de transfer de masă, precum şi metodele pentru determinarea forţelor impulsive pe talere.
În lucrare sînt prezentate relaţiile care permit calcularea coeficienţilor de transfer de masă pe coloane cu talere, precum şi cercetările asupra calculării forţelor impulsive pe taler, ţinîndu-se seama de natura curgerii încrucişate şi de gradul de amestecare a lichidelor pe talere. Pe baza cercetărilor efectuate au fost elaborate o relaţie analitică şi o nomogramă care permit calcularea unei corecţii pentru forţa impulsivă a transferului de masă.

Koch, R., Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 9, sept. 1966, p. 540–543.

Capacitatea de producţie a coloanelor cu umplutură la distilări sub vid. Se analizează factorii care determină capacitatea de producţie a coloanelor cu umplutură la distilare sub vid, după cum urmează: mărimea şi forma materialului de umplutură şi efectul reducerii mărimii corpurilor de umplutură de la baza coloanei spre vîrful acesteia; influenţa secţiunii coloanei, influenţa pierderilor de căldură, influenţa cantităţii de reflux introdus în coloană, efectul diferenţei de presiune şi de temperatură. Exemplele de calcul şi cele experimentale se dau pe o coloană cu un diametru de 450 mm, mărime uzual folosită în distilarea produselor organice de sinteză fină, la scară industrială.

Eichel, F, E., Chem. Eng., **73**, nr. 19, sept. 1966, p. 197–204.

Matrice tridiagonală pentru distilare. Este prezentată o nouă metodă pentru rezolvarea problemelor distilării multicomponente în coloane complexe. Această metodă utilizează algoritmul matricial tridiagonal pentru rezolvarea ecuaţiilor bilanţului de materiale liniarizat şi foloseşte metoda Muller pentru convergenţa profilului de temperatură a coloanei. Bilanţul de materiale este rezolvat simultan pentru fiecare componentă. Atît componentele distribuite cît şi cele nedistribuite sînt manipulate cu egală uşurinţă. Procedeul de calcul este simplu, rapid şi stabil numeric şi poate fi adaptat pentru calculatoarele digitale de mărime moderată.

Wang, J. şi Henke, G., Petrol. Refiner, **45**, nr. 8, aug. 1966, p. 155–163.

Schema reglării automate a funcţionării cuptoarelor pentru piroliză. Introducerea unei scheme multiconturale de reglare a temperaturii la cuptoarele de piroliză în uzinele petrochimice a permis să se obţină o precizie mare a regimului procesului de piroliză. Pentru elaborarea unor astfel de sisteme de optimizare s-a făcut uz de aparate analizoare pentru calitatea materiei prime, urmărindu-se, de asemenea, şi cocsarea serpentinelor şi a ţevilor din cuptorul de piroliză. S-a constatat că sistemul de optimizare a procesului de piroliză este universal pentru limite largi ale calităţii materiei prime întrucît se face uz de un element schimbabil — şablon, construit pentru fiecare fel de materie primă. Sistemul de optimizare construit din elemente de serie pentru controlul şi reglarea procesului a dat rezultate bune, pe baza cărora este recomandat şi pentru alte uzine petrochimice.

Zîbin, N. S., Frid, M. N., Ribakov, N. P., Frid, E. B. şi Ţigankov, V. S., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 8, aug. 1966, p. 39–42.

Reactoare cu flacără pentru temperaturi ridicate, construcţia lor şi bazele proiectării. Reactoarele cu flacără pentru temperaturi ridicate se pot diviza în trei grupe: reactoare cu flacără laminară şi turbulenţă slabă, reactoare cu flacără de mare turbulenţă şi reactoare cu plasmă. Se descrie prima grupă de reactoare cu date referioare la funcţionarea şi la proiectarea acestora. Se dau numeroase scheme de construcţie.

Schroeder, J. şi Seweryniak, M., Przem. Chem., **45**, nr. 8, aug. 1966, p. 417–421.

Teoria filtrării aerosolilor cu un grad înalt de dispersie. Pe baza expresiei cîmpului vitezelor a lui Kuwabara şi Happel s-a formulat ecuaţia pentru calculul eficacităţii filtrelor fibroase, pornind de la premisa că unicul mecanism de filtrare constă în sedimentarea prin difuziune a particulelor. S-au stabilit limitele de aplicabilitate a ecuaţiei şi s-a efectuat o comparaţie între datele teoretice şi cele experimentale.

Pich, J., Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 9, sept. 1966, p. 3 721–3 736.

Aplicarea procesului de sulfurare în industria chimică. Au fost urmărite rezultatele obţinute prin procesul de sulfurare a unor piese metalice la o uzină chimică. Astfel, la fabricarea ureei, durata de lucru a unor ventile la care s-au folosit tije supuse tratamentului de sulfurare a fost mărită de 15 ori. De asemenea a fost mărită de cinci ori durata de funcţionare a unor robinete ale căror cepuri au fost supuse aceluiaşi tratament de sulfurare şi care au fost folosite la fabricarea azotatului de potasiu. Procesul de sulfurare a îmbunătăţit rezistenţa la uzură a unor segmenţi pe piston şi a unor piese confecţionate din oţel inoxidabil. Aplicarea procesului de sulfurare în industria chimică oferă posibilităţi mari pentru mărirea capacităţii de funcţionare şi a duratei de lucru a utilajelor supuse acestui tratament şi de reducere a consumului de piese de rezervă.

Harlampiev, I. G. şi Zincenko, R. G., Him. i Neft. Maşinostr., nr. 8, aug. 1966, p. 37–38.

Pereţi metalici poroşi fritaţi. Printre piesele metalice de compoziţii foarte diferite fabricate în prezent prin fritarea pulberilor, corpurile poroase formează o clasă importantă, deoarece este reprezentată de două tipuri de produse industriale, care nu pot fi obţinute decît prin metalurgia pulberilor, şi anume cuzineţii autolubrifianţi şi filtrele metalice. Este prezentată prepararea filtrelor metalice fritate, în special a celor cu pori medii şi mari (5–100 μ). Caracterizarea acestor pereţi se face prin determinarea diametrului mediu al granulelor, a densităţii aparente a materialului poros şi a gradului de fritare dintre granule. Sînt prezentate, de asemenea, influenţa condiţiilor de preparare asupra caracteristicilor fizice şi mecanice, precum şi domeniile principale de utilizare.

Meyer, R., Potet, P. şi Pillot, J., Génie Chim., **96**, nr. 2, aug. 1966, p. 317–332.

Posibilitatea de prelucrare prin presiune a bimetalelor placate (oţel St 3 + nichel NP-2). Prelucrarea prin presiune (îndoire, ambutisare) a pieselor pentru aparatura chimică din bimetal placat (St 3 + nichel NP-2) trebuie efectuată la rece şi la cald în intervalul de temperatură 1 150–1 100 (început) pînă la 850–900°C (terminare). Vălţuirea virolelor se face la rece. Menţinerea îndelungată (peste o oră) a prefabricatelor în cuptor la temperatura de matriţare reduce forţa de adeziune a metalului de bază faţă de metalul de acoperire. Suprafeţele de lucru ale stanţelor de îndoit şi de întins, ale cuţitelor pentru foarfece-ghilotină, ale cilindrilor pentru valţuri de îndoire şi ale altor scule trebuie prelucrate pînă la clasa 7 de netezime. Utilizarea bimetalului oţel St 3 + nichel NP-2 în loc de un singur metal permite să se realizeze o economie de circa 700 kg nichel pentru o tonă de tablă din bimetal.

Golovanova, A. P., Him. i Neft. Maşinostr., nr. 8, aug. 1966, p. 30–33.

Evaporarea în film a picăturilor

King, P. J. şi Scully, D. B., J. Appl. Chem., **16**, nr. 9, sept. 1966, p. 258–263.

Determinarea creşterii temperaturii de fierbere a soluţiilor apoase ale unor substanţe

Cernîşev, A. K., Chem. Listy, **60**, nr. 8, aug. 1966, p. 1 089–1 091.

Aparat fotoelectronic pentru dozarea lichidelor agresive-corosive

Neugodov, P. P. şi Ghenel, V. A., Him. i Neft. Maşinostr., nr. 8, aug. 1966, p. 6–7.

Aparatură semiautomată pentru purificarea mercurului

Grmela, V., Chem. Zvesti, **20**, nr. 8, aug. 1966, p. 615–617.

COROZIUNE

Acoperiri pe bază de silicat de zinc. În prezent se constată o lărgire a sferei de utilizare a acoperirilor anticorosive pe bază de zinc în lianţi anorganici, în special silicaţi (de sodiu, potasiu sau litiu). S-au experimentat în special aco-

peririle pe bază de zinc în silicat de sodiu. Formarea peliculelor se datorește reacției dintre zinc și silicatul respectiv, luînd naștere un complex metal alcalin-zinc. Se recomandă ca peliculele să fie depuse pe suprafețe metalice sablate în prealabil. Obținerea unor pelicule de 100—120 mμ se realizează în mod optim prin șprițuire.

Van Oeteren, K. A., Werkstoffe Korrosion, 17, nr. 8, aug. 1966, p. 656—660.

Elemente de coroziune datorite neomogenităților de structură a oțelurilor inoxidabile pe bază de Cr—Ni

Bühler, E., Werkstoffe Korrosion, 17, nr. 8, aug. 1966, p. 661—665.

Depunerea chimică a peliculelor de nichel-fier

Schmeckenbecher, A. F., J. Electrochem. Soc., 113, nr. 8, aug. 1966, p. 778—782.

CHIMIE ANORGANICĂ

Hidrura de aluminiu. Se descriu metodele de obținere a hidrurii de aluminiu (reducerea $AlCl_3$ cu hidrură de litiu, de litiu-aluminiu, de dietilaluminiu etc.) și a compușilor săi cu amoniacul și derivații săi, aminele bifuncționale, piridina, aminele terțiare și obținerea sărurilor cuaternare de amoniu ale hidrurii de aluminiu. Se indică principalele reacții și proprietăți ale acestor compuși.

Semenenko, K. N., Bulicev, B. M. și Șevliaghina, E. A., Usp. Him., 35, nr. 9, sept. 1966, p. 1 529—1 549.

Un schimbător de ioni anorganic de tipul fosfatului de zirconiu. Fosfatul de zirconiu este un compus macromolecular, reticulat. Considerații termodinamice duc la concluzia că mecanismul de schimb al fosfaților de zirconiu este similar celui al zeoliților sintetici.

După o serie de date experimentale (capacitatea de schimb, dependența de *p*H etc.) se deduce că fosfatul de zirconiu este un cationit polifuncțional, asemănător cationiților Zeo-Karb 225 și Dowex-50, care poate folosi la separarea metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase.

Szirtes, L. și Zsinka, L., Magy. Kém. Lapja, 21, nr. 9, sept. 1966 p. 465—469.

Deshidratarea acidului ortoboric la acidului metaboric prin distilarea azeotropă a apei cu un compus organic. Tehnica distilării azeotrope a apei cu un compus organic poate fi aplicată în procesele industriale de deshidratare și de salifiere. La studiul deshidratării acidului ortoboric la oxid metaboric prin distilare azeotropă cu un compus organic s-a urmărit variația procesului în funcție de diferiți factori: natura compusului organic, raportul acid ortoboric — compus organic, dimensiunea particulelor de acid ortoboric și viteza de distilare a compusului organic. S-a constatat că regimul procesului depinde de condițiile de lucru. Cu un compus organic cu punct de fierbere înalt, cum este xilenul, și cu un acid ortoboric fin măcinat, procesul este controlat de viteza de distilare și este de ordinul zero în raport cu acidul ortoboric. Lucrînd însă cu benzen ca mediu organic și cu particule de acid ortoboric de dimensiuni relativ mari, factorul controlant sînt fenomenele de difuziune, ceea ce arată că rezultatele experimentale sînt în concordanță cu tratarea analitică a problemei.

Baccaredda, M., Nencetti, G. F. și Tartarelli, R., Chim Ind. (Milano), 48, nr. 8, aug. 1966, p. 811—815.

Stabilitatea perboratului de sodiu în soluții de tripolifosfat de sodiu conținînd metale grele. Perboratul de sodiu este stabil în soluție conținînd tripolifosfat de sodiu (2 g/l) în prezență de cantități pînă la 1 000 p.p.m. de ioni de Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Ni, Zn, As, Zr, Ba, Pb, U. Au loc fenomene de descompunere în prezență de Fe, Co, Ca și Ag; viteza de descompunere depinde de concentrația ionului metalic, conținutul în oxigen activ scăzînd la 20—30% după o oră, la 3 500 p.p.m. Fe sau Co. Calitatea polifosfatului influențează efectul de descompunere.

Heymer, G. și Harnisch, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 92, nr. 17, aug. 1966, p. 559—564.

WO_3 — obținere și cercetare cristalografică. S-a cercetat obținerea monocristalelor de WO_3 prin procedeul reacțiilor de transport (cu HCl, Cl_2 sau CCl_4, la temperaturi cuprinse între 650 și 1 100°C) și prin procedeul tragerii din topitură (din sistemele WO_3—Na_3AlF_6, WO_3—$NaPO_3$ și WO_3—$LiMoO_4$). Cristalele obținute au fost caracterizate roentgenografic, morfologic și cristalografic, stabilindu-se condițiile optime pentru obținerea monocristalelor de WO_3.

Kleber, W., Hähnert, M. și Müller, R., Z. Anorg. Allg. Chem., 346, nr. 3—4, aug. 1966, p. 113—126.

Sinteza tioseleniatului de sodiu. A fost realizată sinteza tioseleniatului de sodiu, Na_2SSeO_3, prin fierberea unei soluții de selenit de sodiu cu sulf elementar, într-o soluție de NaOH 1*n* (*p*H = 14), timp de 50—60 min. S-au studiat spectrele de absorbție în infraroșu ale noului compus între 1 900 și 400 cm^{-1}; s-a constatat existența unei analogii între tioseleniat de sodiu și tiosulfat de sodiu.

Kojakova, A., Buketov, E. A., Bakeev, M. I. și Șokanov, A. K., J. Neorgan. Him., 11, nr. 8, aug. 1966, p. 1 782—1 785.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Fabricarea acidului sulfuric prin noul procedeu Montecatini. Noul procedeu de fabricare a acidului sulfuric este axat pe o valorificare integrală a piritei cu obținerea de acid sulfuric, oxid de fier și energie electrică. Prin prăjirea piritei se obțin bioxid de sulf și hematită, care este redusă la magnetită, răcită, supusă unei concentrări magnetice și, în final, granulată. Se descriu consumurile specifice de materii prime și utilități. Pornind de la o pirită cu 35% sulf, dintr-o tonă se obține o tonă de acid sulfuric monohidrat, 500 kg magnetită granulată cu 66% Fe și 131 kWh energie electrică disponibilă ca efect al recuperării căldurii. Valorificînd magnetita în siderurgie și energia electrică în rețea, prețul acidului sulfuric devine extrem de avantajos.

Serpieri, E., Europ. Chem. News, 30, sept. 1966, p. 15—17.

Obținerea pentaoxidului de vanadiu dintr-un produs secundar al procedeului Bayer. La fabricarea aluminei după procedeul Bayer rezultă ca produs secundar sarea brută de vanadiu a cărei compoziție depinde de diferiți factori: impuritățile din bauxită, procedeul de prelucrare a bauxitei și condițiile de separare a sării brute. Datorită conținutului variabil de fosfat, arseniat și fluorură de sodiu din sarea brută, prelucrarea acesteia prezintă dificultăți. Este necesar ca, prin metode adecvate, să se separe componentele dăunătoare pentru a se putea obține apoi vanadiul sub formă de ortovanadat de sodiu, hexavanadat de sodiu, tetravanadat de amoniu sau V_2O_5. Sînt descrise diferite metode de prelucrare în vederea obținerii, în final, a pentaoxidului de vanadiu și îmbunătățirile tehnologice realizate în ultimii ani în acest domeniu.

Schmutzler, G., Chem. Tech. (Berlin), 18, nr. 9, sept. 1966, p. 557—561.

Zeoliți sintetici — fabricarea și cercetarea tipurilor A și X. După ce sînt prezentate o serie de probleme referitoare la structura și sinteza zeoliților, se cercetează aspecte importante din domeniul sitelor moleculare: cinetica de schimb ionic, echilibre de schimb ionic, proprietăți de adsorbție, modificări de structură prin schimb ionic și tratament termic. Cercetările au fost efectuate pe forme cationice de site moleculare, obținute prin schimb ionic din sitele moleculare Na_2A și Na_2X.

Wolf, F., Fürtig, H. și Hädicke, U., Chem. Tech. (Berlin), 18, nr. 9, sept. 1966, p. 524—533.

Posibilități de mărire a randamentului de fluor la obținerea superfosfatului. I. Influența adaosurilor de SiO_2. În vederea unei valorificări optime a fluorului din industria superfosfaților, s-a cercetat influența adaosurilor de SiO_2 în timpul atacului fosfaților cu acid sulfuric, atît asupra randamentului de degajare a fluorului cît și asupra gradului de conversie a P_2O_5. S-au prelucrat patru tipuri de fosfați (de Kola, Iordania, Tunis și Maroc), constatîndu-se că adaosurile de SiO_2 influențează pozitiv randamentele în cazul fosfaților care conțin inițial o cantitate de silice stoichiometric insuficientă pentru formarea SiF_4. Cele mai bune rezultate se obțin folosind drept adaos gelul de silice, rezultat din prelucrarea gazelor reziduale de la producția superfosfatului.

Holländer, E. și Kerrenyi, P., Chem. Prûmysl, 16 (41), nr. 8, aug. 1966, p. 478—481.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Influenţa bioxidului de siliciu şi a altor adaosuri asupra clorurării volatilizante a zincului din oxid de zinc cu clorura de calciu. S-a cercetat influenţa unor adaosuri asupra procesului de clorurare volatilizantă a zincului din oxid de zinc cu clorură de calciu. Clorurarea s-a efectuat într-un cuptor de laborator, între 900 şi 1 050°C. S-au stabilit limitele de temperatură şi raportul molar $CaCl_2$: ZnO, în care adaosurile de SiO_2 influenţează favorabil procesul, ridicînd randamentul de volatilizare pînă la 95%. Adaosurile de Al_2O_3, Fe_2O_3 şi sulf sub formă de ZnS nu influenţează sensibil procesul.

Kuxmann, U. şi Odor, F., Erzmetall, **19**, nr. 8, aug. 1966, p. 388–397.

Procedeu pentru recuperarea metalelor din rebuturile industriei de tranzistoare. A fost elaborat un procedeu pentru recuperarea metalelor rare din joncţiunile rebutate în industria de tranzistoare, care conţin germaniu, indiu, nichel şi staniu. Materialul metalic se dizolvă în HCl concentrat la temperatura ambiantă. Staniul şi indiul se trec în soluţie şi se separă, succesiv, staniul prin precipitare cu sulfură de sodiu, iar indiul prin cementare cu zinc, urmată de rafinare electrolitică. Din reziduul solid rămas după atacul cu acid clorhidric, se separă magnetic nichelul, iar germaniul se purifică prin topire zonară.

Pajakova, I. şi Bojanowska, A., Rudy Metale Nieżelazne, **11**, nr. 8, aug. 1966, p. 425–426.

Obţinerea toriului din apele reziduale de la extracţia uraniului. În prezent, toriul este utilizat la fabricarea unor aliaje speciale de nichel şi de magneziu cărora le măresc rezistenţele mecanice pînă în apropierea punctului de topire al acestora. Deşi toriul nu este un material fisionabil, prin iradiere cu neutroni el este transformat în ^{233}U care este fisionabil. Rezervele mondiale de toriu sînt atît de mari încît acest element prin iradiere cu neutroni poate deveni o sursă de energie mai mare decît cea provenită prin însumarea rezervelor de uraniu, cărbune şi ţiţei. Se descrie un procedeu pentru obţinerea toriului din apele reziduale rezultate la extracţia uraniului. Acesta constă din extracţia toriului cu ajutorul unui alchilfosfat drept dizolvant, din care metalul este mai departe extras cu ajutorul acidului sulfuric sub formă de sulfat de toriu care cristalizează şi se separă prin filtrare. Sulfatul de toriu este trecut în oxid prin tratare cu acid oxalic urmată de calcinarea oxalatului rezultat.
Law, Ch., Chem. Eng., **73**, nr. 19, sept. 1966, p. 172–174.

SUBSTANŢE PURE—SEMICONDUCTOARE

Obţinerea cristalelor epitaxiale de carbură de siliciu prin reducere termică. Obţinerea cristalelor epitaxiale de carbură de siliciu pe un suport de carbură de siliciu hexagonală s-a realizat prin reducerea termică a unui amestec de tetraclorură de carbon şi de tetraclorură de siliciu de puritate electronică, folosind drept gaz purtător hidrogen, la temperatura de circa 1 700°C, cu o viteză de creştere de circa 0,5 μ/min. Dotarea de tip *n* s-a făcut cu azot, hidrogen arseniat sau hidrogen fosforat, iar de tip *p* cu dibrom. Produsele obţinute pot lucra la tensiuni de 50 V pînă la temperatura de 500°C.

Campbell, R. B. şi Chu, T. L., J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 8, aug. 1966, p. 825–828.

Studiul creşterii cristalelor de carbură de siliciu. Monocristalele de carbură de siliciu au fost obţinute prin sublimare din fază de vapori, la 2 600°C, timp de circa 8 ore, într-o cavitate închisă, din interiorul unui bloc policristalin compact de carbură de siliciu. S-a elaborat un model de creştere a monocristalelor şi s-au formulat ecuaţiile care exprimă cinetica procesului. S-a stabilit că viteza de creştere a monocristalelor variază considerabil cu temperatura. Au fost trasate curbele vitezei volumetrice de creştere a cristalelor în funcţie de temperatură.

Kroko, L. J., J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 8, aug. 1966, p. 801–808.

Comportarea impurităţilor în monocristalele de seleniură de plumb. Folosind tehnica izotopilor radioactivi, s-a cercetat difuziunea impurităţilor de cupru, argint, aur, zinc, cadmiu, indiu, gadoliniu, plumb, antimoniu şi fier în monocristalele de seleniură de plumb. Difuziunea impurităţilor are loc conform formulei:

$$D = D_0 \exp(-E/KT)$$

Impurităţile cercetate se pot împărţi în două clase, care diferă net prin valorile energiilor vitezelor de difuziune şi, parţial, prin solubilitate, diferenţele dintre elementele din grupa I B şi grupele III–V fiind de 6–10 ordine de mărime.

Harahorin, F. F., Gambarova, D. A. şi Axenov, V. V., Neorgan. Materiali, **2**, nr. 8, aug. 1966, p. 1 371–1 377.

Obţinerea monocristalelor de telurură de mercur (II). A fost pusă la punct tehnologia de obţinere a monocristalelor de telurură de mercur prin recristalizare zonară. Temperatura fazei lichide în cuptorul de zonare se menţine între 710 şi 715°C, temperatura mercurului cu care se face alimentarea suplimentară de minimum 566°C, gradientul temperaturilor în domeniul zona topită – fond de maximum 40–50 grd/cm. În urma unei serii de recristalizări au fost obţinute monocristale de telurură de mercur care aveau la temperatura camerei o rezistenţă specifică de $5 \cdot 10^{-3}$ Ω cm şi o mobilitate de circa 20 000 cm^2/s.

Sceastlivîi, V. P. şi Vaniukov, A. V., Neorgan. Materiali, **2**, nr. 8, aug. 1966, p. 1 378–1 382.

Fenomene de oxidare la suprafaţa monocristalelor de germaniu
Kiraly, J. şi Wégner, M., Magy. Kém. Folyóirat, **72**, nr. 9, sept. 1966, p. 387–390.

ELECTROCHIMIE

Depunerea pe cale electrolitică a cuprului cu ajutorul curentului pulsator. În urma unor cercetări s-a constatat că este posibilă îmbunătăţirea structurii suprafeţei depunerilor electrolitice de cupru şi reducerea dimensiunii cristalelor prin folosirea curentului pulsator de frecvenţă industrială. Pentru depunerea electrolitică a metalelor cu ajutorul curentului alternativ pulsator şi asimetric a fost propusă o schemă simplă cu folosirea unei redresări pentru o singură alternanţă cu regulare independentă negativă şi pozitivă a ramificaţiilor sinusoide. Încercările au dus la concluzia că prin depunerea electrolitică a cuprului din soluţii acidulate de sulfaţi cu ajutorul curentului de frecvenţă industrială se pot obţine depuneri netede de cupru fin cristaline.

Popkov, A. P., J. Prikl. Him., **39**, nr. 8, aug. 1966, p. 1 747–1 751.

RADIOCHIMIE

Studiul extracţiei ionilor metalici urmărită cu ajutorul radionuclizilor. Se urmăreşte procesul de extracţie a uraniului, neptuniului şi plutoniului în sistemul TBHP-TBPP (1 : 1)/HNO_3 şi TBPP/HNO_3 [TBPP=$(C_4H_9O)_2P-P(OC_4H_9)_2$] utilizînd radioizotopii ^{233}U, ^{235}U, ^{237}Np şi ^{239}Pu.
De asemenea a fost studiată extracţia din acid azotic în faza organică, determinîndu-se numărul de molecule care participă la solvatare.

Mikulski, J. şi Gavrilov, K. A., Kernenergie, **9**, nr. 9, sept. 1966, p. 289.

Adsorbţia radioizotopilor ^{35}S, ^{131}J şi ^{106}Ru pe hidroxizi în coloane de laborator. S-a cercetat adsorbţia în condiţii dinamice a radioizotopilor: ^{35}S sub formă de sulfat pe hidroxid de aluminiu, ^{131}J sub formă de iodură, ^{106}Ru sub formă de Ru^{3+} şi nitrozilruteniu bivalent pe hidroxid feric, care conţinea o cantitate redusă de oxid de argint. Adsorbţia ^{106}Ru s-a cercetat şi în condiţii statice. Metoda este indicată pentru îndepărtarea ^{35}S din soluţii apoase pe hidroxid de aluminiu şi a ^{106}Ru pe hidroxid feric în prezenţă de oxid de argint.

Képak, F., Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 9, sept. 1966, p. 3 500–3 511.

Sinteza radiochimică a cloralchilclorsilanilor. Clorura de alil polimerizează prin expunere la radiaţiile gama emise de o sursă de ^{60}Co. În urma iradierii cu raze gama emise de ^{60}Co a unui amestec de clorură de alil şi triclorsilan (sau metildiclorsilan) se formează 3-clorpropilmetiltriclorsilan sau

3-clorpropilmetildiclorsilan (circa 72%) şi diclorhexiltriclorsilan sau diclorhexilmetildiclorsilan (circa 24%), restul de 4% fiind un amestec de cloralchilclorsilani polimerizaţi. S-au stabilit condiţiile optime de reacţie.

Šeliga, M., Chem. Průmysl, **16(41)**, nr. 8, aug. 1966, p. 481–485.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Fabricarea fosfatului de amoniu în turnuri cu pulverizare. Procedeul constă în pulverizarea acidului fosforic obţinut pe cale umedă, într-un turn, în atmosferă de amoniac. Căldura de reacţie dintre amoniac şi acid este suficientă pentru a evapora apa şi a duce la obţinerea unui produs pulverulent, uscat, ce se evacuează pe la baza turnului. Cheltuielile de investiţie şi de exploatare sînt reduse. Dezavantajele procedeului constau din necesitatea granulării pulberii formate şi a utilizării unui amestec de acid fosforic-acid sulfuric pentru obţinerea unui produs mai concentrat. Folosind un amestec de acizi cu 39% P_2O_5 şi 7% H_2SO_4 se obţine un îngrăşământ cu 19,5% N, 44,5% P_2O_5, 2,8% S, 0,2% umiditate care poate fi folosit ca componentă principală a unui îngrăşământ N.P.K. prin adaos de uree şi săruri de potasiu.

Nilsson, L. G., Phosphorus and Potassium, nr. 21, aug.-sept. 1966, p. 22–24.

Interdependenţa dintre eficacitatea îngrăşămintelor şi irigare

Baliabo, N. K., Agrohimiia, nr. 8, aug. 1966, p. 3–10.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţia ciclohexanului cu acetilena. Pentru obţinerea unui randament maxim de vinilciclohexan a fost studiată influenţa diferiţilor factori — presiunea, durata reacţiei şi cantitatea de peroxid — asupra reacţiei ciclohexanului cu acetilenă în prezenţa peroxidului de di-*terţ*-butil. S-a constatat că o dată cu creşterea presiunii acetilenei de la 15 at, randamentul de vinilciclohexan creşte. Viteza de formare a produselor secundare începe să prevaleze viteza de formare a vinilciclohexanului o dată cu mărirea duratei încercării de la 1 la 6 ore. O dată cu mărirea cantităţii de peroxid, curba randamentului de vinilciclohexan trece printr-un maximum.

Şuikin, N. I., Lebedev, B. L. şi Nikolski, V. G., Neftehimiia, **6**, nr. 4, iul.-aug. 1966, p. 544–547.

Izocianaţii acizilor fosforic şi tiofosforic. Prin reacţia dintre esterii dialchilici şi diarilici ai monoamidelor acizilor fosforic şi tiofosforic cu clorura de oxalil s-au sintetizat esterii dialchilici şi diarilici ai acizilor izocianatfosforic şi izocianattiofosforic. Din reacţia acestora din urmă cu anilină sau alcooli rezultă esterii corespunzători ai acizilor N-uretantiofosforici şi derivaţi fosforilaţi ai ureei. Se indică metoda de sinteză.

Samarai, L. I. şi Derkaci, G. I., J. Obsc. Him., **36**, nr. 8, aug. 1966, p. 1 433–1 437.

Cercetarea parametrilor de sinteză a propilenclorhidrinelor. În urma cercetărilor efectuate la scară mărită de laborator, au fost determinate următoarele condiţii optime pentru sinteza propilenclorhidrinelor din propilenă, clor şi hidrogen: concentraţia clorhidrinei 0,8 moli/l = 7,5 g/l, raport molar propilenă: clor 1,6: 1, viteza de admisie a clorului 25 *N* l/h, temperatura de reacţie 50–60°C, soluţie recirculată 1,3 l/l . min, raport de recirculare 50: 1. În aceste condiţii se obţin: 90% clorhidrine, 5% 1,2-diclorpropan şi eteri cloruraţi, 3% eteri clorcarbonilici, 2% clor redus.

Myszkowski, J., Zielinski, A. Z. şi Dyrdal-Szafraniakowa, K., Przem. Chem., **45**, nr. 8, aug. 1966, p. 439–442.

Alchilarea pirocatechinei cu alcooli butilici în prezenţa catalizatorilor acizi. Alchilarea pirocatechinei cu alcool *terţ*-butilic în prezenţa a 9% acid fosforic (faţă de pirocatechină) duce la *p-terţ*-butilpirocatechină, cu randament de 60%. La cantităţi mai mari, randamentul scade sub 50%, iar la sub 1%, alcoolul se deshidratează fără a avea loc alchilarea. Cu acid sulfuric (20% faţă de pirocatechină) se obţine un randament de 47%.

Alchilarea cu alcool izobutilic în prezenţa acidului fosforic, la 135–140°C, poate atinge 60–70% dacă apa se separă continuu.

Gah, I. G., Babin, E. P. şi Aslanova, L. N., Ukr. Him. J., **32**, nr. 8, aug. 1966, p. 903–904.

Reacţia inhibitorilor fenoli şi amine aromatice în reacţiile de oxidare a hidrocarburilor. Pe baza unor încercări a fost stabilită legătura dintre reacţia a doi inhibitori — amina aromatică (N-fenil-α-naftilamina) şi fenolii substituiţi şi structura fenolilor. S-a constatat că acest fenomen se observă pentru *o,o'*-alchilfenoli substituiţi şi nu se produce în cazul alchilfenolilor *o,o'*-nesubstituiţi şi *o*-substituiţi. Viteza de reducere a aminei cu fenol este determinată de activitatea radicalului fenolic care se formează. În cursul încercărilor au fost măsurate constantele vitezelor de reacţie ale fenolilor substituiţi cu radicali RO_2 în procesul de oxidare a etilbenzenului. A fost stabilită existenţa legăturii dintre eficienţa fenolilor cercetaţi şi structura lor. A fost stabilită, de asemenea, şi energia de activare a reacţiei dintre 2,4,6,-tri-*terţ*-butilfenol cu radicalii peroxizi, care este egală cu 3,4 kcal/mol.

Karpuhina, G. V., Maizus, E. K. şi Matienko, L. I., Neftehimiia, **6**, nr. 4, iul.-aug. 1966, p. 603–607.

Dehidrogenarea izopentanului în prezenţa acidului iodhidric şi a oxigenului. Pe baza cercetărilor s-a constatat că, în principiu, este posibilă dehidrogenarea izopentanului prin introducerea de HJ şi O_2 în zona de reacţie, rezultatele obţinute în acest caz fiind cu puţin inferioare celor obţinute în cazul introducerii J_2 şi O_2. Consumul optim de O_2 în cazul dehidrogenării izopentanului cu HJ este ceva mai ridicat decît în cazul dehidrogenării cu J_2 şi este de 1,25 moli/mol izopentan faţă de, respectiv, 1,05 moli/mol. Temperatura optimă de dehidrogenare este de 500°C, iar viteza volumică optimă este 0,2 h^{-1}. În acest caz, randamentul de izopren este de 33%, la o selectivitate în izopren de 69%. Procesul de dehidrogenare cu HJ în comparaţie cu cel de J_2 se caracterizează printr-un grad mai mare de transformare a izoprenului şi printr-o selectivitate ceva mai redusă.

Adelson, S. V. şi Nikonov, V. I., Neftepererabotka i Neftehimiia, nr. 8, 1966, p. 40–43.

Sinteza de diene conjugate din complecşi π-alilici ai clorurii de paladiu(II) şi olefine. Complecşii π-alilici ai olefinelor C_nH_{2n} cu $n \geqslant 4$ cu clorură de paladiu(II), încălziţi la 160°C, sub vid de 10^{-2} mm Hg, dau, cu randament cantitativ, paladiu, acid clorhidric şi un distilat constînd din hidrocarburi nesaturate, printre care diene conjugate. Din complexul 2-octenei se obţine un amestec conţinînd 88% diene 2,4- şi 1,3-conjugate.

Donati, M. şi Conti, F., Tetrahedron Letters, nr. 41, oct. 1966, p. 4 953–4 954.

Unele precizări la prepararea etanolului anhidru

Brusset, H, Garcin, J, şi Ayralt, J., Bull. Soc. Chim. France, nr. 8, aug. 1966, p. 2 541–2 543.

Obţinerea O,N-acetalilor izocianaţilor de acil

Bredereck, H., Simchen, G. şi Porkert, H., Angew. Chem., **78**, nr. 17, sept. 1966, p. 826–827.

NDUSTRIE ORGANICĂ

Aplicarea tehnologiei moderne de fabricaţie a amoniacului la sinteza metanolului. Gazul de sinteză necesar preparării metanolului se obţine în condiţii similare cu cel folosit pentru amoniac, cu menţiunea că raportul H_2: CO trebuie să fie aproape 2, fapt pentru care se adaugă suplimentar CO_2 de la o instalaţie de amoniac din apropiere. Se propune folosirea compresoarelor centrifugale utilizate în tehnologiile moderne de fabricare a amoniacului şi la sinteza metanolului în instalaţii cu capacităţi de peste 160 000 t/an. Utilizarea acestora implică reducerea presiunii de lucru în coloana de sinteză şi o uşoară creştere a temperaturii de lucru.
Se indică consumurile specifice şi variaţia cheltuielilor de industrializare a noilor instalaţii în funcţie de capacitatea de producţie în comparaţie cu instalaţiile existente cu compresoare reciproce.

Weiss, A. J., Sumner, C. A., Europ, Chem. News, nr. 9 30 sept. 1966, p. 70–72.

Fabricarea caprolactamei. Sînt comparate diversele procese în funcţiune bazate atît pe materii prime aromatice, cum ar fi: fenolul, ciclohexanul, benzenul şi toluenul, ca şi pe cele nearomatice, ca etilena, acetilena şi furfurolul. Se consideră ciclohexanul ca materia primă cea mai adecvată, deoarece se poate obţine direct din benzine care conţin între 0,6 şi 0,7% ciclohexan sau prin izomerizarea metilciclopentanului, produs obţinut din benzinele de distilare primară care îl conţin în concentraţii de 1,5—6,5%. Procesele de obţinere a caprolactamei utilizînd ca materie primă ciclohexanul au trei linii de dezvoltare: prin oxidare, prin oximare fotochimică şi prin nitrare.

Banciu, A., Chem. Process Eng., 47, nr. 9, sept. 1966, p. 49—53.

Utilizarea metodelor statistice pentru cercetarea mecanismului de formare a metanului la piroliza etanului (pe baza datelor experienţei industriale)

Feighin, E. A., Kalinenko, R. A., Ghirsanov, I. V., Platonov, V. M. şi Barabanov, N. L., Neftehimiia, 6, nr. 4, iul.-aug. 1966, p. 564—571.

Răcire cu apă sau cu aer?

Kassat, H., Chem. Ing. Tech., 38, nr. 9, sept. 1966, p. 987—994.

PETROCHIMIE

Epurarea alchilfenolului cu îndepărtarea sării amoniacale a acidului benzensulfonic prin centrifugare. Pe cale experimentală s-a constatat că separarea sării amoniacale a acidului benzensulfonic din alchilfenolul brut se poate realiza în mod eficient prin centrifugare cu separatoarele OT-ZM 6-NJ. Înlocuirea spălării cu apă prin centrifugarea alchilfenolului brut permite să se lichideze problema apelor reziduale fenolice în fabricarea alchilfenolului. Introducerea epurării produsului prin centrifugare face posibilă perfecţionarea fabricării alchilfenolului, putîndu-se trece la metoda continuă de alchilare la un regim tehnologic optim.

Mitrofanov, M. G., Sandler, V. G., Koztincenko, V. M. ş.a., Neftepererabotka i Neftehimiia, nr. 8, 1966, p. 48—50.

Sinteza acetatului de vinil din acetilena conţinută în gazele de la cracarea electrică a petrolului lampant. A fost studiată posibilitatea obţinerii acetatului de vinil din acetilena conţinută în gazele de la cracarea electrică cu microarcuri a petrolului lampant. Din gazele menţionate, avînd o concentraţie redusă de acetilenă, se poate obţine acetat de vinil prin metoda în fază de vapori cu catalizator industrial. Acetatul de vinil astfel obţinut corespunde din punct de vedere calitativ cu produsul industrial utilizat pentru obţinerea fibrelor sintetice.

Obrezkov, V. D., Kokurin, A. D. şi Azatian, A. A. J. Prikl. Him., 39, nr. 8, aug. 1966, p. 1 822—1 826.

Procese de alchilare folosind acidul fluorhidric drept catalizator. Alchilarea izobutanului cu olefine inferioare în vederea obţinerii de compuşi cu cifre octanice superioare constituie un proces larg răspîndit în industria petrochimică. Drept catalizator al unora dintre procesele de alchilare larg industrializate se foloseşte acidul fluorhidric. Se descriu procedeele Phillips — caracterizate printr-un reactor tubular vertical — şi Universal Oil Products — caracterizat prin utilizarea de reactoare orizontale de tipul schimbătoarelor de căldură tubulare cu manta. În continuare se analizează procedeele de regenerare a acidului fluorhidric şi de separare a produselor rezultate prin alchilare.

Lyle, F. A., Chem. Eng., 73, nr. 19, sept. 1966, p. 205—210.

Recuperarea butadienei cu acetonitril. Recuperarea butadienei rezultată ca subprodus din instalaţiile de piroliză construite pentru obţinerea etilenei nu este posibilă prin procedee de distilare obişnuite, datorită azeotropului butan-butadienă şi punctelor de fierbere foarte apropiate ale izobutenei şi ale butenei.
S-a recurs la distilarea extractivă cu ajutorul acetonitrilului care are o mare selectivitate, un punct de fierbere coborît (80°C) (ce implică un consum mai mic de căldură) şi o greutate specifică mică (0,788) (ce implică un consum mai redus de energie la pompare) în comparaţie cu alţi dizolvanţi, ca dimetilformamida, furfurolul sau N-metilpirolidona.
În plus, stabilitatea şi rezistenţa la hidroliză a acetonitrilului fiind bune, utilajul poate fi confecţionat din oţel carbon fără pericol de coroziune.
În continuare se indică efortul de investiţii şi cheltuielile de exploatare a unor instalaţii de recuperare a butadienei de capacităţi diferite.

Van Dalen, J. D. şi Zomerdijk, J. C., Europ. Chem. News., 30 sept. 1966, p. 52—54.

Transformările catalitice ale *n*-propilbenzenului, *n*-propilciclopentanului şi *n*-octanului pe catalizatori de Co pe argilă, în condiţiile reformării catalitice. Catalizatul (randament 53%) obţinut din *n*-propilbenzen la 450°C, sub 30 at hidrogen, conţine, pe lîngă substanţa iniţială, 35% toluen, 5—6% *n*-propilciclohexan, benzen şi etilbenzen şi 1—2% metilciclopentan, ciclohexan, etil- şi metilciclohexan. Din *n*-propilciclopentan (randament 57%) se obţin hidrocarburi de la hexan la octan, ciclopentani substituiţi şi 1—3% hidrocarburi aromatice. Octanul (randament în catalizat 51%) dă 2—7% hidrocarburi normale C_5—C_7. Gazele (40—50%) conţin hidrogen (57—61%), metan (38—43%) şi mici cantităţi de etan, în cazul *n*-propilciclohexanului.

Şuikin, N. I. şi Voznesenskaia, I. I., Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Him., nr. 9, sept. 1966, p. 1 635—1 637.

Echilibrele chimice la reformarea cu abur a *n*-butanului. Se calculează valorile constantei de echilibru între 300 şi 850°C pentru reacţiile hidrocarburilor C_1—C_4 cu aburul şi cu hidrogenul (formare de CO, CO_2, CH_4) şi distribuţia produselor pentru reacţiile $CO + H_2O$ şi $CH_4 + H_2O$. Echilibrele calculate sînt comparate cu valorile experimentale pentru conversia butanului cu abur la 400 şi 500°C şi 14 at. Se dă dependenţa compoziţiei de echilibru de temperatură (350—500°C), presiune (0—30 at) şi raportul apă lichid — butan lichid (1—10). Din date se trag concluzii asupra secvenţei de reacţii ducînd la compoziţiile de echilibru observate.

Rogers, M. şi Crooks, W. M., J. Appl. Chem., 16, nr. 9, sept. 1966, p. 253—257.

Influenţa constituenţilor şi a aditivilor carburanţilor asupra tendinţei la detonaţie a motoarelor cu explozie. Se studiază în mod particular acţiunea alchililor de plumb, singurii interesanţi pe scară industrială, la fel ca şi a aditivilor de curăţare şi a aditivilor care îmbunătăţesc susceptibilitatea. Se examinează, în corelaţie cu indicele octanic, compoziţiile corespunzătoare de combustibil şi aditivi, în ceea ce priveşte detonaţia în timpul accelerării a regimurilor de viteze normală şi ridicată.

Klamann, D. şi Fischer, N., Chem. Ing. Tech., 38, nr. 9, sept. 1966, p. 925—940.

LACURI ŞI VOPSELE

Obţinerea de rezinaţi ai unor metale. Pe baza unor studii experimentale privitoare la posibilitatea obţinerii de rezinaţi de litiu, argint, cadmiu, ceriu, titan, staniu, vanadiu, bismut, crom şi uraniu prin topire sau depunere s-a constatat că prin topire se pot obţine cu randamente cantitative rezinaţi stabili şi foarte solubili de cadmiu, titan şi crom, iar prin metoda depunerii — rezinaţi de crom şi vanadiu. Rezinaţii de litiu, ceriu, staniu, bismut, uraniu obţinuţi prin topire şi rezinatul de bismut preparat prin depunere au fost obţinuţi cu randamente de maximum 90% raportat la metal, atît în cazul unor cantităţi echivalente cît şi cu exces de acizi colofonici. Nu s-a putut obţine rezinat de argint; prin topire cu colofoniu oxidul de argint a fost redus pînă la metal. Din pentaoxid de vanadiu nu se poate obţine rezinat.

Levin, P. A., J. Prikl. Him., 39, nr. 8, aug. 1966, p. 1 751—1 754.

Studiul cineticii de formare a acoperirilor poliesterice cu umplutură. Studiul cineticii de formare a structurilor supramoleculare în jurul particulelor agentului de umplutură a arătat că astfel de structuri iau naştere în soluţii poliesterice şi în absenţa iniţiatorilor şi a acceleratorilor de polimerizare. Prezenţa umpluturii accelerează procesul de formare a peli-

culelor şi uşurează creşterea tensiunilor interne şi scăderea caracteristicilor termofizice.
Modificarea umpluturii cu substanţe superficial-active încetineşte procesul de întărire.

Zubov, P. I., Suhareva, L. A. şi Voronkov, V. A., Kolloidn. J., 28, nr. 5, sept.-oct. 1966, p. 645–647.

COLORANŢI

Fixarea coloranţilor cu ajutorul agenţilor de reticulare polifuncţionali. Formarea de legături covalente între colorant şi celuloză prin agenţi de reticulare polifuncţionali incolori permite folosirea de coloranţi fără grupe reactive, cu hidroliză redusă; procesul poate fi controlat prin cantităţile de colorant şi agent de reticulare, iar cu agenţi cu mai mult de două grupe reactive, rezistenţa obţinută este foarte bună. Drept agenţi de reticulare servesc compuşi heterociclici cu trei membri (epoxizi, etilenimine), compuşi cu atom de halogen activ (clormetilderivaţi de compuşi acetilenici, de triazine etc.) şi compuşi cu duble legături C=C polarizate (vinilsulfone, compuşi de acriloil). Rezultate deosebit de bune se obţin cu 1,3,5-triacilhexahidro-s-triazine-substituite.

Lützel, G., J. Soc. Dyers Colourists, 82, nr. 8, aug. 1966, p. 293–299.

Relaţia între afinitatea şi poziţia de cuplare într-o serie de coloranţi direcţi de tip benzidinic

Nishida, K., J. Soc. Dyers Colourists, 82, nr. 8, aug. 1966, p. 313.

MEDICAMENTE

Cîteva oxadiazolone şi oxadiazoltione 4-substituite cu acţiune tuberculostatică, recent sintetizate. VI. Au fost sintetizate două noi serii de piridiloxadiazolone şi oxadiazoltione 4-substituite. Sintezele s-au realizat prin reacţia hidrazidei acidului izonicotinic cu aldehida corespunzătoare, cînd rezultă o hidrazonă, care este apoi redusă în prezenţa catalizatorului Adam şi hidrogen la hidrazina alchilsubstituită. Aceasta reacţionează apoi, la 50–60°C, în dizolvant organic apos, cu fosgen sau tiofosgen, dînd oxadiazolonele sau oxadiazoltionele 4-substituite.
Aceste substanţe au fost cercetate din punct de vedere bacteriologic. Observîndu-se activităţile faţă de *Mycobacterium tuberculosis* s-a constatat că dintre 2-piridil-(4)-1,3,4-oxadiazolone 4-substituite, activitatea tuberculostatică cea mai intensă o manifestă compuşii unde $R=CH_2$ sau $n\text{-}C_4H_9$, iar dintre 2-piridil-(4)-1,3,4-oxadiazoltione, compuşii unde $R = CH_3$, $n\text{-}C_3H_7$, $i\text{-}C_4H_9$ şi $C_6H_5 \cdot CH_2$.
Deşi în condiţiile experimentale date aceste oxadiazolone şi tione sînt ceva mai active din punct de vedere tuberculostatic decît 2-piridil-(4)-1,3,4-oxadiazolona, ele sînt mai puţin active decît hidrazida acidului izonicotinic.

Wilder Smith, A. E., Arzneimittel-Forsch., 16, nr. 8, aug. 1966, p. 1 034–1 038.

Derivaţi ai piperazinei. I. Derivaţi ai 3,4,5-trimetoxibenzoilpiperazinei, o nouă grupă de compuşi cu acţiune antiulcerogenă. Pornindu-se de la elementele structurale ale unor compuşi cu caracter calmant, s-a căutat găsirea unor derivaţi care să aibă acţiune antiulcerogenă; în special au fost cercetate în acest scop 3,4,5-trimetoxibenzamidele, a căror acţiune asupra sistemului nervos central este cunoscută. Astfel au fost preparate 1-(3′,4′, 5′-trimetoxibenzoil)-4-*R*-piperazine, pînă în prezent studiate încă nesistematic, apoi 1-*R*-4-hidroxialchilpiperazine, respectiv esterii lor, precum şi esterul 1,4-dihidroxialchilpiperazinei etc. Dintre tipurile de compuşi sintetizaţi, deosebite proprietăţi antiulcerogene manifestă esterii acidului 1-(3′,4′,5′-trialcoxibenzoil)-4-hidroxialchilpiperazinalcoxibenzoic. În special esterul acidului 1-(3′,4′,5′-trimetoxibenzoil)-4-(betahidroxipropil)-piperazin-3″,4″,5″-trimetoxibenzoic este interesant prin mecanismul lui de acţiune; compusul nu are proprietăţi anticolinergice şi acţionează, probabil, pe calea unui mecanism central.

Toldy, L., Tóth, I. şi Barsy, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 49, nr. 3, 1966, p. 265–286.

Tautomerie la N-acetilsulfonamide

Adams, J. şi Shepherd, R. G., J. Org. Chem., 31, nr. 8, aug. 1966, p. 2 684–2 685.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Spuma, o problemă de utilizare. Se descriu fenomenele fizico-chimice legate de formarea spumelor şi relaţiile termodinamice şi hidrodinamice implicate. Clasificarea spumelor se face în: sferice şi poliedrice, lichidele care le generează prezentînd fie spumare nelimitată, dacă compoziţia spumei este identică cu a lichidului, fie spumare limitată, dacă compoziţia diferă. Se tratează problemele de stabilitate, fracţionarea, prevenirea şi distrugerea spumelor, precum şi corelarea între spumare şi activitatea detergentă. Se enumeră metodele de determinare a puterii de spumare, a stabilităţii şi a densităţii spumei, descriindu-se cele mai moderne.

Tschakert, H. E., Tenside, 3, nr. 9, sept. 1966, p. 317–322.

Studiul cineticii de distrugere a spumelor. Au fost elaborate o metodă şi un aparat pentru înregistrarea automată a mecanismului cinetic de distrugere a spumelor. Creşterea volumului lichidului de spumare atrage după sine o scădere a vitezei de cinereză. Timpul de distrugere a spumelor, care caracterizează stabilitatea acestora, se măreşte o dată cu creşterea concentraţiei, ceea ce se explică prin micşorarea coalescenţei, care, la rîndul ei, este legată de stabilitatea peliculelor. Cantitatea de lichid menţinută în spumă creşte cu creşterea concentraţiei de substanţă superficial-activă.

Gleim, V. G., Hentov, V. I. şi Vilenski, V. M., Kolloidn. J., 28, nr. 5, sept.-oct. 1966, p. 648–655.

Influenţa viscozităţii asupra stabilităţii spumelor în medii neapoase. Stabilitatea spumelor în soluţiile de polistiren în etilbenzen, la un regim analog de spumare şi în prezenţa unei cantităţi egale de substanţe superficial-active, creşte o dată cu creşterea viscozităţii pînă la atingerea unei valori maxime. Viscozitatea corespunzătoare acestei valori depinde de natura şi concentraţia substanţei superficial-active. În soluţiile de polistiren în etilbenzen cu o viscozitate redusă, stabilitatea spumei creşte cu cantitatea de substanţă superficial-activă, în timp ce în soluţii cu viscozitatea mai mare de 200 centipoise, formarea spumelor stabile apare chiar şi la concentraţii mici de substanţe superficial-active.

Tarakanov, O. G. şi Dubeaga, E. G., Kolloidn. J., 28, nr. 5 sept.-oct. 1966, p. 732–734.

Biodegradarea agenţilor tensioactivi bazaţi pe esteri ai zaharozei. Detergenţii conţinînd peste 90% din mono- şi diesteri (laurici, miristici, palmitici, stearici) ai zaharozei sînt testaţi în instalaţii de laborator discontinue (test de putrefacţie) şi continue (cu nămol activat). Din punctul de vedere al vitezei de degradare, substanţele sînt comparabile cu sulfonaţii alchilbenzenilor liniari.

Kulanova, H. şi Pitter, P., Tenside, 3, nr. 9, sept. 1966, p. 322–326

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Cationiţi şi poliamfoliţi pe bază de copolimeri ai N-vinilsuccinimidei şi ai divinilbenzenului. Unii poliamfoliţi prezintă proprietăţi remarcabile ca schimbători de ioni cu acţiune selectivă. Prin hidroliza cu soluţii de hidroxid de sodiu a copolimerilor N-vinilsuccinimidei şi a divinilbenzenului (conţinutul de divinilbenzen de 5,3% mol., temperatura de lucru 40–85°C, concentraţia NaOH de 5–40%) au fost sintetizaţi cationiţi cu o capacitate de schimb de 5,8–6,4 mval/g şi poliamfoliţi cu o capacitate de schimb totală de 6,65 – 7,48 mval/g. Hidroliza copolimerilor reprezintă o reacţie de ordinul doi.

Nikolaev, A. F. şi Bondarenko, S. G., Vîsokomolekul. Soedin 8, nr. 8, aug. 1966, p. 1 368–1 372.

Polimerizarea tetrafluoretilenei în soluţii apoase. S-au cercetat cinetica de polimerizare a tetrafluoretilenei în soluţii apoase, iniţiată de $(NH_2)_2S_2O_8$, la temperatura de 40–70°C şi presiune sub 1 at, precum şi efectul oxigenului asupra desfăşurării reacţiei şi s-a dedus expresia vitezei totale de reacţie. La concentraţii ridicate de iniţiator, ca şi în prezenţa oxigenului, în polimer se formează fracţiuni care se descompun la 160–180°C.
S-a propus un mecanism de formare a CO_2 şi HF pentru cazul copolimerizării tetrafluoretilenei cu oxigenul.

Nosov, E. F., Kleimenov, N. A. şi Markevici, A. M., Vîsokomolekul. Soedin., 8, nr. 8, aug. 1966, p. 1 330–1 335.

Obținerea poliformaldehidei termostabile în prezența catalizatorilor cationici. Formaldehida gazoasă, obținută prin descompunerea α-polioximetilenei, și care, după purificare, mai conținea pînă la 0,02% H_2O și pînă la 0,03% HCOOH, a fost polimerizată în dizolvanți inerți (toluen, white-spirt sau metilendiacetat) în prezență de $SnCl_4$. Poliformaldehida macromoleculară realizată a fost acetilată în vederea stabilizării. Polimerul rezultat posedă o termostabilitate ridicată și poate fi prelucrat prin extrudere și turnare.

Șciceneţkaia, L. S. și Orlova, N. V., Plasticeskie Massî, nr. 8, 1966, p. 6–8.

Polimerizarea esterilor acidului atropic. Se studiază polimerizarea anionică și radicalică a esterilor metilic și vinilic ai acidului atropic. Dacă în cazul esterului metilic polimerizarea are loc la dubla legătură atropică, în cazul esterului vinilic ea poate avea loc și la dubla legătură vinilică. Studiul comparativ prin spectrofotometrie în infraroșu și rezonanță magnetică nucleară al monomerilor și polimerilor esterilor menționați a arătat că esterul vinilic reacționează la dubla legătură atropică în cazul polimerizării anionice și la amîndouă dublele legături în cazul polimerizării radicalice. În acest din urmă caz sînt posibile și ciclopolimerizări, dar acestea au loc în proporție redusă.

Lüssi-Koll H., Koloid-Z Polymere, **212**, nr. 1, aug. 1966, p. 24.

Catalizatori $AlEt_3$-săpunuri metalice pentru polimerizarea epoxizilor. Sistemul catalitic trietilaluminiu-sarea carboxilică a metalelor de tranziție polimerizează epoxizii, în special propilenoxidul, obținîndu-se, cu randamente înalte, pînă la cantitative, polieteri înalt moleculari. Metalele din grupele IV–VI duc la formarea și de polimeri de masă moleculară scăzută, dar cu conversie înaltă, în timp ce sărurile metalelor din grupa a VIII-a dau polimeri înalți, dar cu conversii ridicate. Rezultate optime se obțin cu trietilaluminiu-octoat de zirconiu la raport molar 1 și cu minimum 0,5% mol sare de zirconiu față de monomer. Același sistem realizează copolimerizarea propilenoxidului cu alilglicidileter.

Takahashi, A. și Gaylord, N. G., J. Polymer Sci. A–1, **4**, nr. 8, aug. 1966, p. 2 015–2 019.

Cu privire la determinarea înregistrată a distribuției maselor moleculare ale polimerilor. S-a utilizat o coloană de fracționare de tip Baxer-Williams, cu un singur dizolvant critic în locul amestecului obișnuit. Concentrația fracțiunilor de diverse mase moleculare în eluatul care iese din coloană este măsurată continuu cu ajutorul unui refractometru diferențial. A fost construită, de asemenea, o coloană capilară pentru fracționarea cantităților foarte mici de polimeri care a fost echipată cu un refractometru înregistrator. Această microcoloană poate fi combinată cu un înregistrator continuu pentru a măsura difuziunea luminii de către molecule, în vederea obținerii unei curbe de distribuție a masei moleculare, simultan cu fracționarea.

Contow, H., Siefert, E. și Kuhn, R., Chem. Ing. Tech., **38**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 032–1 038.

Studiul relaxării moleculare în policlorura de vinil plastifiată

Mihailov, G. P., Lobanov, A. M. și Mirkamilov, D. M., Visokomolekul. Soedin., **8**, aug. 1966, p. 1 351–1 358.

Fotopolimerizare în fază solidă sensibilizată de coloranți

Barkalov, I. M., Benderski, V. A., Goldanski, V. I. și Kuzmina, S. S., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **169**, nr. 5, p. 1 111–1 114.

Studii asupra polimerizării ionice induse de radiații. III. Polimerizarea stirenului la temperatura camerei

Ueno, K., Hagashi, K. și Okamura, S., Polymer, **7**, nr. 9, sept. 1966, p. 431–450.

Polimerizarea cationică

Colclough, R. O., Chem. Ind. (London), nr. 40, oct. 1966, p. 1 660–1 663.

CHIMIE ANALITICĂ

Cu privire la determinarea gradului de sulfatare al alchilsulfaților. Gradul de sulfatare, adică raportul (în procente) dintre alcoolul gras sulfatat și alcoolul gras sulfatabil, este cel mai important criteriu de apreciere a alchilsulfaților și a procesului de sulfatare.

După ce se indică pe scurt metodele utilizate pentru determinarea gradului de sulfatare (metoda clasică, metoda din extractul alcoolic, metoda universală și metoda rapidă), precum și devierile-standard, stabilite pe baza unui calcul statistic al erorilor, metodele sînt discutate critic în lumina energiei consumate, aplicabilității și reproductibilității.

Bennervitz, R., Fette. Seifen. Anstrichmittel, **68**, nr. 9, sept. 1966, p. 760–763.

Determinarea ceții de acid sulfuric în gazele de contact din industria acidului sulfuric. În vederea determinării rapide și precise a ceții de acid sulfuric în gazele de contact de la fabricarea acidului sulfuric, a fost pusă la punct o metodă de determinare volumetrică, bazată pe absorbția ceții de H_2SO_4, urmată de titrare cu clorură de bariu în prezența unui nou indicator pentru bariu — «nitcromazo». Titrarea se efectuează la $pH = 2$; la atingerea punctului de echilibru culoarea soluției titrate virează brusc din violet în albastru.

Basarghin, N. N. și Oleinikova, N. K., Zavodsk. Lab., **32**, nr. 8, 1966, p. 912–913.

Identificarea polifosfaților cu ajutorul cromatografiei în strat subțire. Se separă polifosfații puri prin cromatografie în strat subțire pe gel de silice H (Merck), pe plăci de sticlă, cu eluant metanol-amoniac-acid tricloracetic și developare cu molibdat de amoniu sau clorură de staniu. Metoda se aplică bine pentru identificarea unui polifosfat, precum și a amestecurilor de polifosfați cu două sau trei componente în detergenți. Nu poate servi însă pentru a se afirma că nu există mai mulți polifosfați.

Kunoviţa, G., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **92**, nr. 18, aug. 1966, p. 591–593.

Determinarea urmelor de clor și de sulf în compușii organici prin metoda combustiei în oxigen. S-a adaptat metoda Schöniger pentru analiza de urme. A fost conceput un aparat cu combustie electrică capabil să prelucreze 100 mg material. Metoda poate determina pînă la 0,1 μg clorură prin titrare potențiometrică cu soluție de azotat de sodiu și 0,5 μg sulfat prin titrare cu perclorat de bariu. Cationii care interferează pot fi îndepărtați prin schimb de ioni. Se dau exemple de analize executate pentru determinarea clorului în bifenil, difenileter, ciclohexanol, ciclohexanonă și polietilentereftalat și a sulfului în acid tereftalic, dimetiltereftalat, *p*-xilen, polistiren, polipropilenă și polietilentereftalat.

Mc. Gillivray, R. și Woodger, S. C., Analyst, **91**, 1 087, oct. 1966, p. 611–620.

Determinarea colorimetrică a cromului sub formă de complex cu pirofosfat. Determinarea colorimetrică a cromului în substanțele cu un conținut ridicat de crom se poate face prin complexare cu ionul pirofosfat, cu care cromul formează un complex colorat verde-intens. Ionii de fier, vanadiu, molibden și titan nu deranjează mersul determinării. Determinarea cromului se face spectrofotometric, maximele de absorbție fiind la 440 și 640 nm. Concentrația minimă de crom care se poate determina este de 0,04 mg/ml. Durata determinării este de 25–30 min.

Songhina, O. A. și Dauşeva, M. R., Zavodsk. Lab., **32**, nr. 8, aug. 1966, p. 910–912.

Determinarea aminoacizilor și a amestecurilor lor prin titrarea grupelor aminice în mediu de amestec de dizolvanți neapoși. Se descrie titrarea potențiometrică în mediu de acetonitril-acid acetic (5 : 1) cu soluție de acid cloric 0,1 *n* în metiletilcetonă pentru β-fenil-β-alanină, β-alanină, β-fenil-α-alanină, histidină, cisteină, arginină, acid *p*-aminobenzoic și a amestecurilor lor. Eroarea este ± 0,3–2%.

Kreşlov, A. P., Aldarova, N. S. și Turavţeva, G. V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser Him. **169**, nr. 5, aug. 1966, p. 1 092–1 094.

Determinarea spectrochimică a urmelor de elemente în $SiCl_4$ și $SiHCl_3$

Vecsernyés, L., Magy. Kém. Folyóirat, **72**, nr. 9, sept. 1966, p. 377–380.

Spectrochimia depunerilor electrolitice. I. Determinarea spectrografică a indiului

Koller, L. și Matherny, M., Chem. Zvesti, **20**, nr. 8, aug. 1966, p. 561–568.

Informaţii economice

În primele trei trimestre ale anului 1966 producţia globală a industriei chimice din U.R.S.S. a crescut cu 12% în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1965.
În primele 9 luni ale anului 1966, producţia de ţiţei a Uniunii Sovietice a atins 197 mil. t, cu 9% mai mult decît în aceeaşi perioadă a anului 1965, cea de gaze naturale 105 miliarde m^3, cu 12% mai mult decît în 1965, iar cea de cărbune 439 mil. t, cu 2% mai mult decît în 1965.
Producţia de îngrăşăminte chimice a atins în primele 9 luni ale anului 1966 25,9 mil. t unităţi convenţionale, ceea ce reprezintă o creştere de 15% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1965, iar cea de pesticide 153 000 t unităţi convenţionale, ceea ce reprezintă o creştere de 4% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1965. Producţia de acid sulfuric a marcat o creştere de 10%, atingînd 6,840 mil. t, cea de sodă caustică a marcat o creştere de 6%, atingînd 1,20 mil. t, iar cea de sodă calcinată a marcat o creştere de 3%, atingînd 2,190 mil. t.
În comparaţie cu primele nouă luni ale anului 1965, producţia de materiale plastice şi răşini sintetice a crescut cu 17%, atingînd 703 000 t, iar cea de fibre chimice a crescut cu 13%, atingînd 337 000 t.
Producţia de anvelope auto a atins 20,6 mil. unităţi, marcînd o creştere de 5%.
Producţia de utilaje pentru industria chimică a crescut cu 5%, atingînd în primele 9 luni ale anului 1966 306 mil. ruble.

★

La Kirovakan, în U.R.S.S., se va construi o instalaţie pentru fabricarea melaminei, cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an prin procedeul Montecatini — Edison. Alte instalaţii pentru fabricarea de produse macromoleculare în U.R.S.S. sînt în curs de contractare cu grupul Montecatini.

★

În R. P. Bulgaria se află în construcţie următoarele uzine pentru fabricarea de fibre sintetice: o instalaţie cu o capacitate de producţie de 12 000 t/an fibre poliesterice amplasată la Iambol, o instalaţie de 9 000 t/an fibre acrilice, amplasată în cadrul Complexului petrochimic de la Burgas, şi o instalaţie pentru fabricarea de fibre şi reţele cord din nylon, amplasată la Vidin. Instalaţia de fibre poliesterice va fi pusă în funcţiune în cursul anului 1967. Aceste fibre vor fi comercializate sub numele de Iambolen. Fibrele acrilice se vor realiza în anul 1968 sub denumirea de Burlana, iar fibrele nylon se vor realiza în 1969 la un nivel de producţie de 4 500 t/an sub denumirea de Vidilon. Producţia de reţele cord din nylon va atinge 8 500 t/an.
Prin punerea în funcţiune a acestor instalaţii producţia de fibre sintetice a R. P. Bulgaria va atinge 3,9 kg pe cap de locuitor.

★

În Brazilia se construieşte o instalaţie pentru fabricarea sulfatului de magneziu cu o capacitate de producţie de 25 000 t/an. Instalaţia este livrată de un grup de firme japoneze.

★

În Austria, la Lenzing, a început construirea unei instalaţii pentru fabricarea de fibre poliesterice prin procedeul Hoechst. Instalaţia va fi pusă în funcţiune în anul 1968.

★

În India, la Baroda, se construieşte o instalaţie pentru fabricarea caprolactamei pentru care materiile prime necesare, amoniacul şi benzenul, se preiau din uzinele recent construite în aceeaşi zonă. Costul instalaţiei de caprolactamă este estimat la 24 mil. dolari.

★

În Pakistanul de Vest urmează a se construi o uzină de îngrăşăminte chimice care va deveni una dintre cele mai mari uzine de acest gen din sud-estul Asiei. În cadrul acestei uzine se prevede o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an, folosind ca materie primă gazele naturale din Valea Indusului, precum şi o instalaţie de uree, cu o capacitate de producţie de 365 000 t/an. În afara acestei uzine, în cadrul perioadei 1966—1970, guvernul pakistanez va finanţa realizarea a încă şapte uzine pentru fabricarea de îngrăşăminte chimice; alte două uzine vor fi realizate în aceeaşi perioadă cu capital particular.

★

În R. P. Bulgaria se va construi, cu ajutorul unor firme franceze, o uzină de anvelope cu o capacitate de producţie de 1,2 mil. bucăţi anual. Această uzină ce se va amplasa la Vidin va realiza 600 000 bucăţi anvelope de tip obişnuit şi 600 000 bucăţi de tip radial pe baza licenţei Kleber — Colombes. Costul uzinei este apreciat la 14 mil. dolari.

★

Avantajul principal al procedeelor de obţinere a acidului fosforic pe cale umedă, şi anume consumul redus de energie electrică, în comparaţie cu cel necesar pentru obţinerea acidului fosforic prin procedeul termic, a început să-şi piardă din importanţă datorită dificultăţilor de plasare a gipsului rezultat în paralel ca deşeu. La o tonă de acid fosforic rezultă în medie 2,9 t gips a cărei depozitare la instalaţiile mari constituie o problemă din ce în ce mai greu de rezolvat. Pentru a se renunţa la formarea unor halde mari de material inutilizabil, I.C.I. a pus la punct un procedeu continuu de uscare şi deshidratare, care transformă gipsul rezultat ca deşeu la fabricarea acidului fosforic într-un ipsos de calitate corespunzătoare industriei construcţiilor. După deshidratare, produsul este măcinat pînă la fineţea corespunzătoare. Preţul de cost al ipsosului astfel rezultat este ceva mai mare decît cel al ipsosului obţinut din gips natural, fapt pentru care valorificarea gipsului de la fabricarea acidului fosforic nu duce la reducerea preţului de cost al acestuia, ci numai la renunţarea ocupării unor spaţii mari pentru depozitare.

★

Producţia totală a industriei chimice belgiene a crescut în anul 1965 cu 12% în comparaţie cu anul 1964, ramurile cu indicii de creştere cei mai mari fiind industria materialelor plastice, industria petrochimică şi industria de medicamente. Valoarea producţiei pe cap de muncitor a atins 1,1 mil. franci belgieni, productivitate ce nu a fost depăşită în anul 1965, dintre ţările din vestul Europei, decît de R. F. Germană şi Italia. În Franţa şi Olanda productivitatea a fost mai mică. Cheltuielile de cercetare în industria chimică belgiană au crescut de la 3,3 la 3,8% din valoarea vînzărilor, din anul 1964 pînă în anul 1965. Volumul de investiţii a crescut de la 4 530 mil. franci belgieni în anul 1964 la 6 000 mil. în 1965. În industria chimică din Belgia numărul total de salariaţi din serviciile de cercetare este de 2 500, din care 620 cu studii superioare.

★

În Australia, producţia de îngrăşăminte chimice este în continuă dezvoltare, ca urmare a cerinţelor mereu crescînde ale agriculturii. Producţia de superfosfat se realizează în 22 de uzine instalate în porturi, pentru a se uşura manipularea rocilor fosfatice care se importă din insulele Pacificului, din Africa şi din S.U.A. Importul de roci fosfatice a atins în anul 1964 2 350 000 t. Producţia de superfosfat în anul 1964—1965 a atins 3 700 000 t P_2O_5.
În ceea ce priveşte acidul sulfuric, deşi Australia deţine zăcăminte de pirită şi de sulfuri de metale neferoase, dintr-o producţie de 1,5 mil. t acid sulfuric realizată în 1964, 56% s-a realizat cu sulf importat din S.U.A., Canada şi Mexic.
Producţia de îngrăşăminte azotoase se limita pînă în anul 1965 numai la sulfat de amoniu produs la un nivel de 110 000 t/an. Descoperirea unor zăcăminte de gaze naturale va permite creşterea producţiei de îngrăşăminte azotoase. În prezent se construiesc două uzine de amoniac şi se preconizează construirea a încă trei uzine. Prin realizarea acestor instalaţii capacitatea de producţie va atinge 350 000 t/an amoniac.
În ceea ce priveşte îngrăşămintele potasice acestea se realizează cu ajutorul sărurilor de potasiu importate din R. D. Germană, Franţa şi S.U.A.

Cărți noi

W. SCHREITER:

Metale rare (traducere prelucrată din limba germană), București, Editura tehnică, 1966, 411 p., 15 fig., 28 tabele, format 230 × 160 mm

Cartea doctorului Schreiter a fost tradusă în scopul de a completa literatura noastră tehnică în acest domeniu și de a pune la dispoziția cercetătorilor și a altor cadre tehnice, preocupați de metalele rare, un material de bază în documentarea lor. Trebuie semnalat că traducerea a fost prelucrată în sensul că au fost omise unele date din lucrarea originală și în schimb au fost făcute unele completări. Astfel, s-au rezumat mult capitolele consacrate proprietăților fizice și chimice ale metalelor, considerîndu-se comodă informarea asupra acestor aspecte din enciclopedii sau tratate de chimie anorganică. S-au prezentat în special acele proprietăți ale metalelor care sînt importante pentru tehnologia de obținere și pentru utilizarea lor în tehnică.

Dintre metalele rare au fost selecționate în această prelucrare numai zece considerate mai importante și avînd perspective mai apropiate pentru industria noastră, și anume: galiul, indiul, molibdenul, seleniul, tantalul, titanul, uraniul, vanadiul, wolframul și zirconiul.

Problemele legate de tehnologia obținerii metalelor rare tratate în această prelucrare au fost dezvoltate în mod deosebit. Mai mult, unele date din lucrarea originală (apărută în 1963) au fost completate cu informații publicate ulterior asupra celor mai noi realizări în acest domeniu.

După o introducere, în care se trec în revistă metodele de obținere, de purificare și de prelucrare specifice metalelor rare, este studiat în parte fiecare metal. Se arată pe larg metodele de obținere a metalului pornind de la diferite surse — materii prime disponibile. Sînt precizate datele cele mai importante pentru fiecare tehnologie, parametrii principali, factorii ce influențează calitatea produsului obținut — compusul metalic sau metalul însuși. Deoarece în domeniul metalelor rare puritatea avansată a metalului fabricat este hotărîtoare pentru proprietățile acestuia, se arată pentru fiecare tehnologie descrisă puritatea realizată. Compararea între diverse tehnologii poate fi astfel ușor făcută pentru a aprecia care cale de obținere este mai indicată.

Pentru obținerea metalelor rare de puritate avansată s-au folosit cele mai noi realizări ale tehnicii, de la schimbătorii de ioni și extracții cu dizolvanți selectivi pînă la disproporționare termică și topire zonară.

În lucrare sînt prezentate aplicațiile diverse ale metalelor rare, apărînd evidentă importanța lor deosebită în cele mai variate domenii.

Prin modul cum este elaborată, cartea servește ca informare și îndrumare pentru cei interesați în problemele metalelor rare.

F. TIMARU, și E. DUMITRESCU:

Îndrumător practic pentru protecția anticorosivă, Editura tehnică, București, 383 p., 31 fig., 25 tabele, format 205 × 145 mm

Preocuparea continuă a cercetătorilor și proiectanților, a constructorilor și tehnologilor în legătură cu coroziunea din cele mai diverse fabricații justifică interesul cu care a fost așteptată apariția unui îndreptar de protecție anticorosivă.

În lucrare sînt prezentate sub formă de tabele modul de comportare la coroziune a cinci categorii de materiale de construcție: 8 materiale feroase (fonte și oțeluri carbon sau aliate), 18 metale neferoase și aliaje ale lor (inclusiv unele metale rare și prețioase), 10 materiale nemetalice anorganice (produse ceramice, sticle, cimenturi), 20 clase de produse organice (în special polimeri) și diverse materiale folosite pentru garnituri, izolații termice etc. Pentru fiecare mediu corosiv se arată rezistența la coroziune a tuturor materialelor amintite. Prin modul de prezentare adoptat s-a urmărit a cuprinde într-o formă concisă datele furnizate de o vastă literatură consacrată acestor probleme și să se realizeze o informare rapidă și comodă asupra rezistenței la diverse medii corosive a celor mai utilizate și mai cunoscute materiale de construcție. În acest «îndrumător» sînt prezentate 65 medii corosive (46 anorganice și 19 organice). Aproape, fără excepție, fiecare mediu agresiv reprezintă o anumită substanță: cazurile prezenței simultane a două sau mai multe medii corosive nu au fost abordate. Dintre substanțele alese lipsesc însă unele importante pentru industria chimică și alte industrii similare, ca, de exemplu: clorul, bioxidul de sulf și hidrogenul sulfurat, amoniacul și, în totalitate, sărurile de sodiu. Ar fi fost necesară și prezentarea comportării materialelor de construcție la acțiunea apei (cel mai frecvent mediu corosiv), a aburului, a apelor cu conținuturi scăzute de săruri etc. Absența fenolului și a altor «chimicale de bază» organice este de asemenea resimțită. Trebuie menționat că acidul boric este tratat între «medii organice».

În lucrare nu sînt indicate condițiile de comportare la coroziune pentru fiecare mediu corosiv în funcție de concentrația acestuia sau de temperatură. În cazul «observațiilor» se indică însă în multe cazuri limitele de rezistență a materialelor în funcție de acești parametri. Multe date din îndreptar trebuie atent apreciate și verificate în practică pentru alegerea soluției optime, ținînd seama că în foarte multe cazuri reale nu apare coroziunea substanțelor pure, iar simultaneitatea atacului a două sau mai multe substanțe complică mult lucrurile.

Pentru materialele de construcție s-au întocmit «fișe» care cuprind o privire de ansamblu asupra fiecărui material: proprietățile sale, tipurile mai importante de produse comercializate, calitățile standardizate, domeniile de utilizare, comportarea materialului în medii corosive, la ridicarea temperaturii.

În multe cazuri ar fi fost însă necesar să se indice și unele detalii esențiale, de exemplu: la fișa poliacetatului de vinil nu se precizează care dintre produsele comerciale sînt adezivi și care sînt vopsele sau la emailuri nu se indică norme privitoare la construcția aparaturii etc.

Capitolele consacrate aspectelor teoretice ale coroziunii, în care se arată mecanismul procesului sau tipurile de coroziune și metodele de combatere a coroziunii, au scopul de a iniția pe cei interesați asupra problemelor generale din domeniul coroziunii.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 22.22.20 bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

livrează:

- Sodă caustică 98%
- Sodă calcinată 99%
- Bicarbonat de sodiu industrial
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic

UPSOM

Ionosil
Sodil

Carbonat bazic de magneziu tehnic

Carbonat bazic de magneziu farmaceutic

Oxid de magneziu tehnic

Oxid de magneziu farmaceutic

Silicat de sodiu solid 1/2

Silicat de sodiu solid 1/3

Silicat de sodiu lichid 38/40° Bé

Silicat de sodiu lichid 58/60° Bé

Silicat de sodiu lichid tip C

Silicat de sodiu lichid tip D

Silicat de sodiu lichid tip E

Clorură de calciu tehnică hidratată

Clorură de calciu cristalizată (alimentară)

UPSOM

UZINELE DE PRODUSE SODICE
OCNA MUREȘ Str. RĂZBOIENI Nr. 1

Uzinele chimice

Produse fitofarmaceutice

Insecticide prafuri

Heclotox 1,5% izomer gama H.C.H.; Heclotox 3% izomer gama H.C.H.; Duplitox 3% izomer gama H.C.H. + 5% D.D.T.; Detox 5% D.D.T.

Concentrate emulsionabile

Detox 25% D.D.T.; Lindatox 20% izomer gama H.C.H.; Emtomoxan 10% izomer gama H.C.H.

Raticide

Rozan; Antan 80% și 40%.

Fungicide

Tiradin.

Ierbicide

Diclordon sodic.

Antigerminative

Cartofin.

Produse anorganice tehnice și farmaceutice

Acid boric tehnic.
Acid boric farmaceutic.
Borax — calitate extra min. 99,5% $B_4O_7Na_2.10H_2O$.
Borax — calitate superioară min. 99% $B_4O_7Na_2.10H_2O$.
Borax calitatea I min. 96% $B_4O_7Na_2.10H_2O$.
Borax calitatea II min. 93,5% $B_4O_7Na_2.10H_2O$.
Clorură de bariu cristalizată.
Sulfat de bariu pastă; sulfat de bariu medicinal.
Hidroxid de bariu; sublimat corosiv.

Stabilizatori pentru materiale plastice

Sulfat tribazic de plumb; săpun de plumb.
Stearat de plumb; stearat de calciu; stearat de cadmiu.
Stearat de bariu; stabiloplast.

Săruri pentru tratamente termice

Săruri de revenire; săruri de călire.

Săruri pentru tratamente termochimice

Săruri de acoperire

Produse antiincendiare

Pulvogen; praf unic special; praf unic obișnuit; ignifug textil.

Insecticide și raticide, bunuri de larg consum

Insecticide soluții

Detox 25%; Deparatox; Plotox; Deparatox super.
Anofug super; Hortofor; Volotox.

Insecticide prafuri

Toxid; Plotox; Puricid; Detatox; Furnitox; Deparatox.

Raticide

Deratan; Rozitoc.

Îngrășăminte — bunuri de larg consum

Îngrășăminte pentru pomi fructiferi; Îngrășăminte pentru legume; Îngrășăminte pentru flori; Îngrășăminte pentru plante citrice; Îngrășăminte pentru trandafiri.

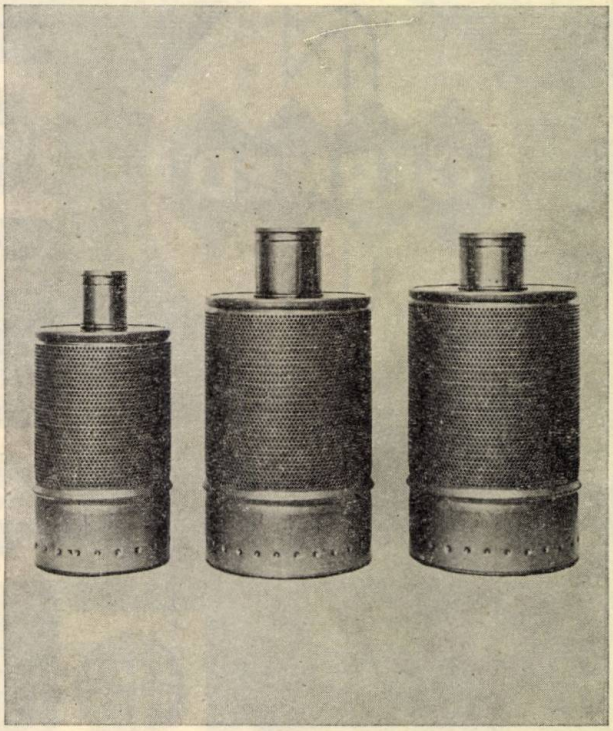
MAI

BUCUREȘTI
Bd. ION ȘULEA Nr. 246 bis
Telefon 21.20.80

FELICE SCHIAVETII SI FII S.P.A.

Anul fondării 1861 — Capital 500 000 000 lire
Telefon Serravalle Scrivia 65481 — STAZZANO (Alexandria) Italia

„TABLE PERFORATE" pentru site vibratoare și aparataj de filtrare. Cel mai mare sortiment din Europa — în permanență prezent în magazine — din fier, alamă, oțel inoxidabil și aluminiu, la dimensiunea 2000 x 1000, grosime 0,5 la 10 mm, cu găuri rotunde de ⌀ 0,5 la 100 mm — de asemenea cu găuri rectangulare, conice și cu perforări cu desen fantezist.
PASARELE PORTMINA ELECTRICE din tablă perforată.
TABLE STRIATE pentru împrejmuiri și protecții industriale.
ÎMPREJMUIRI PREFABRICATE RPE din tablă striată.
ȚESĂTURI — PLASE filtrante din fir de oțel inoxidabil, monel, nichel, cupru, alamă etc. pînă la 400 ochiuri pe cm^2.



Centrala de achiziție a sectorului METALIMPORT,
Bd. Gheorghe Gheorghiu-Dej nr. 42, București

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

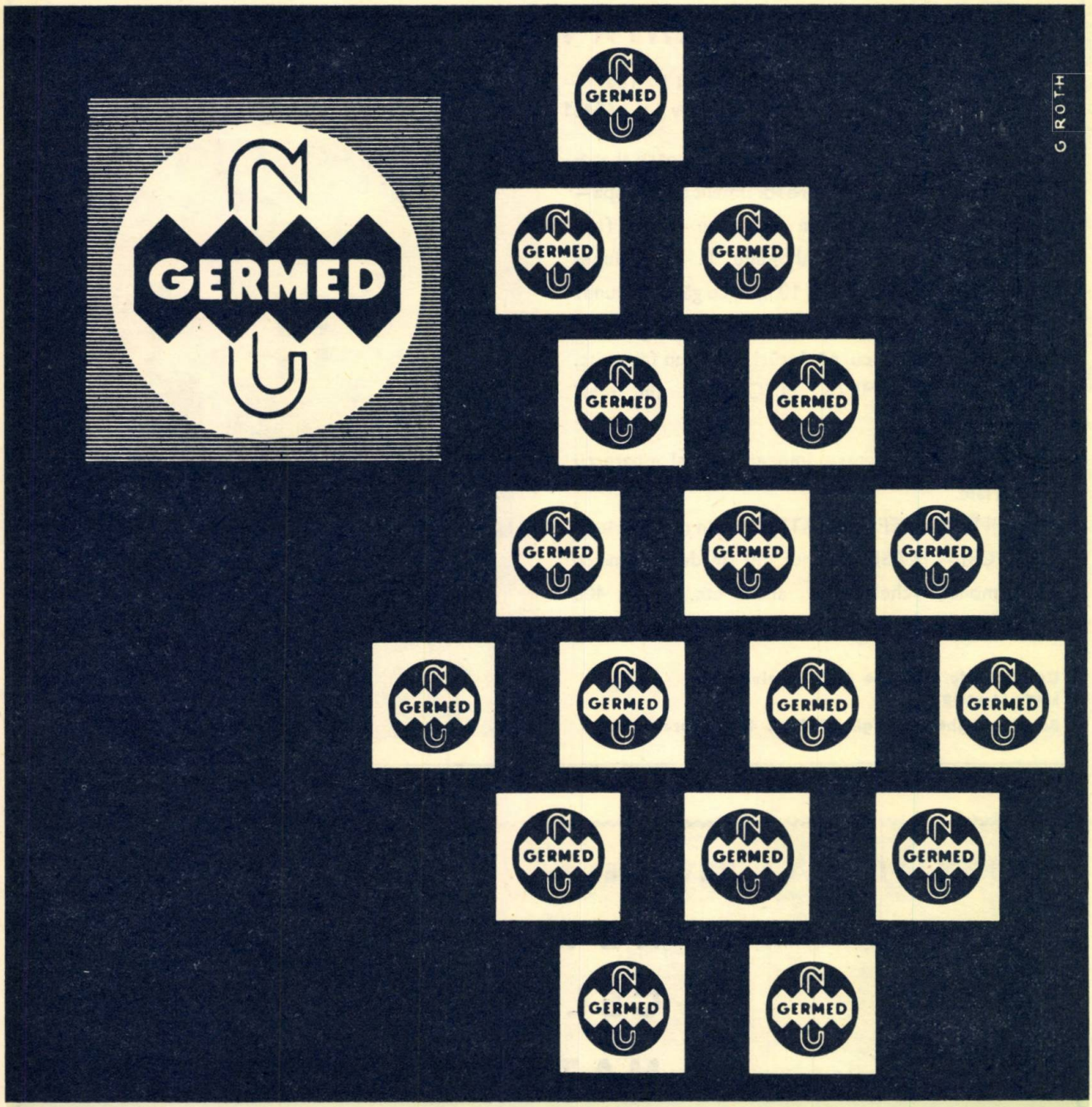
Editate de:

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE, CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 22.22.20 în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie, Banca Națională a Republicii Socialiste România.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

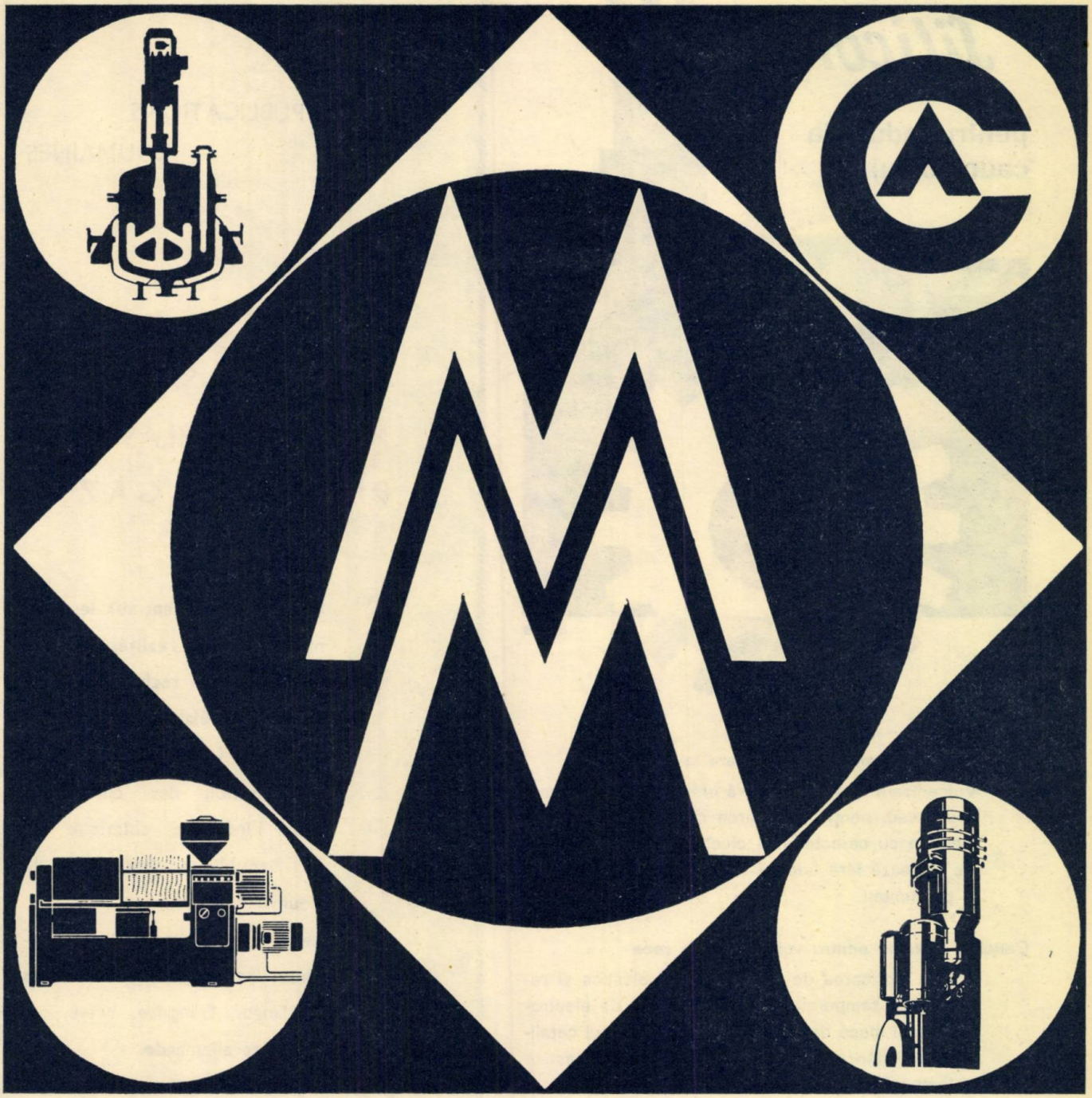
REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariție lunară)
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (șase apariții)



Medicamentele purtînd această marcă de fabricaţie de asociaţie provin exclusiv din Republica Democrată Germană. Acţiunea şi admisibilitatea acestor medicamente a fost verificată. Ele stau mereu în serviciul menţinerii şi stimulării sănătăţii populaţiei.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

WARENZEICHENVERBAND
PHARMAZEUTISCHER UND CHEMISCHER ERZEUGNISSE E.V.



Asistenţă tehnică. Proiectare. Livrare. Montaj. Punere în funcţiune. Deservirea beneficiarilor. Instalaţii complete. Procedee şi utilaje pentru industria chimică şi pentru prelucrarea materialelor plastice şi elastice. Utilaje complete pentru fabricile de zahăr.

Oamenii noştri de ştiinţă, inginerii şi consultanţii tehnici vă aşteaptă la Expoziţia de primăvară din Leipzig de la 05.03—14.03.1967 la Expoziţia tehnică, hala 1. Maşini pentru prelucrarea materialelor plastice şi elastice găsiţi la Expoziţia tehnică, hala 17.

chemieanlagen-export-import GmbH

102 BERLIN, ROSENSTRASSE 15, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

WACKER

Siliconi

pentru Industria cauciucului

S 1066

Cauciuc siliconic pentru vulcanizare la cald

Vulcanizare la aer cald, fără presiune, în autoclave sau prese, pentru fabricarea de piese formate și ejectate cu caracteristici electro-mecanice optime. Se lucrează fără adezivi vulcanizabili, transparenți și pigmentați.

Cauciuc siliconic pentru vulcanizare la rece

Pentru fabricarea de forme turnate, elastice și rezistente la temperatură, pentru scopuri de electroizolație și mase de fixare. Prin adaosul unui catalizator de întărire se obțin caracteristici gumielastice la temperaturi normale.

Siliconi ca substanțe de separare

Pentru deformarea rapidă și îngrijită a produselor din cauciuc și materiale plastice de diferite feluri. Sînt rezistenți la căldură și nu lasa reziduuri în forme.

Vă stăm la dispoziție cu consultații și materiale documentare.

WACKER

WACKER-CHEMIE GMBH

8 München 22, Postfach 1
Republica Federală Germană

CONSULTEZ
LES PUBLICATIONS
ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ȘI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.

Les revues mentionées publient les résumées des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:
ROUMANIE – BUCAREST. STR. ION GHICA, 3
Abonnements par
I. I. S. C. CARTIMEX
Bucarest, Boîte postale 134–135

VALEA CĂLUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEȘTI

Acid sulfuric utilizat în industriile: îngrășămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă

Sulfat de sodiu anhidru utilizat în industria detergenților și a hîrtiei. Oleum 65% SO_3 utilizat în industria coloranților și în sinteze organice

Pirosulfit de potasiu utilizat în tehnica fotografică. Pirosulfit de sodiu utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților

Bioxid de sulf lichid utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor

Rodalit utilizat în industria textilă

PRODUSE SULFURICE

PRODUSE FOSFATICE

Hexametafosfat de sodiu utilizat în industria petrolieră și alimentară

Tripolifosfat de sodiu utilizat în industria detergenților

Fosfat trisodic utilizat ca dedurizant al apei la cazanele de abur

Săruri de fosfatare:

Tip I (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea și tragerea țevilor la rece

Tip II (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea la cald a pieselor metalice ce urmează a fi ulterior vopsite

Tip III (pe bază de mangan) utilizat pentru fosfatarea pieselor metalice supuse la frictiune

Fosfat disodic utilizat în industria detergenților

Fosfat monopotasic utilizat în industria farmaceutică

Săruri de topire utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor

Fosfat de diamoniu utilizat în fabricile de chibrituri

UZINA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Do not forget to renew your subscription to this periodical for 1967. This can be achieved by writting directly to **CARTIMEX — P.O.B. 134—135, Bucharest — Romania,** or through the following firms, which will assure you a prompt delivery:

ALBANIA
— Ndermarja Shtetnore e Botimeve, Tirana

R. P. BULGARIA
— Raznoiznos, 1, rue Tzar Assen — Sofia

S. R. CZECHOSLOVAKIA
— Artia Ve Smeckach 30 — Praha I

P. D. R. COREA
Chulphanmul Phenian

P. R. CHINA
— Waiwen Shudian POB 88 — Peking

CUBA
— Cubartimpex Calle Ermota 48 San Pedro — Habana

D. R. GERMANY
— Deutscher Buch-Exp. u. Import Leninstrasse 16, Leipzig 701

P. R. MONGOLE
— Mongolgosknigotorg Ulan Bator

SFR YUGOSLAVIA
— Jugoslovenska Knjiga Terajize 27 — Belgrad
— Forum 1 Vojvode Misica — Novisad
— Prosveta Terazije 16/1 — Belgrad

P. R. POLAND
— Ruch ul. Wilcza 46 — Warszawa

P. R. HUNGARY
— Kultura P.O.B. 149 — Budapest 62

U.S.S.R.
— Mejdunarodnaia Kniga Moscow — G — 200

D. R. VIETNAM
— So Xunt Nhap Khap Sach Bao Hai Ba Trung 32 — Hanoi

ENGLAND
— Collet's Holdings Ltd. Denington Industrial Estate Wellingborough, Northants

AUSTRIA
— Globus Buchvertrieb Salzgries 16 — WIEN XX

BELGIUM
— Du Monde Entier 5, Place St. Jean — Bruxelles

FRANCE
— Messageries de la Presse Parisienne 111, Rue Réaumur — Paris 2

SWITZERLAND
— Pinkus & Cie. Froschaugasse 7 — Zürich

FINLAND
— Akateminen Kirjakauppa P.O.B. 128 — Helsinki

ISRAEL
— Haiflepac Ltd. 11 Arlosoroff Street — Haifa
— Lepac 15 Rambam Street — Tel-Aviv

ITALY
— So. Co. Lib. Ri Export-Import Piazza Margana 33 — Roma

JAPAN
— Nauka Ltd. 2 Kanda Zimbocho 2 Chome Kiyoda-Ku — Tokyo

HOLLAND
— Meulenhoff Beulingstraat 2 — Amsterdam

F. R. GERMANY
— Kubon & Sagner P.O.B. 68 — München 34
— W.E. Saarbach P.O.B. 1510 — 6, Köln

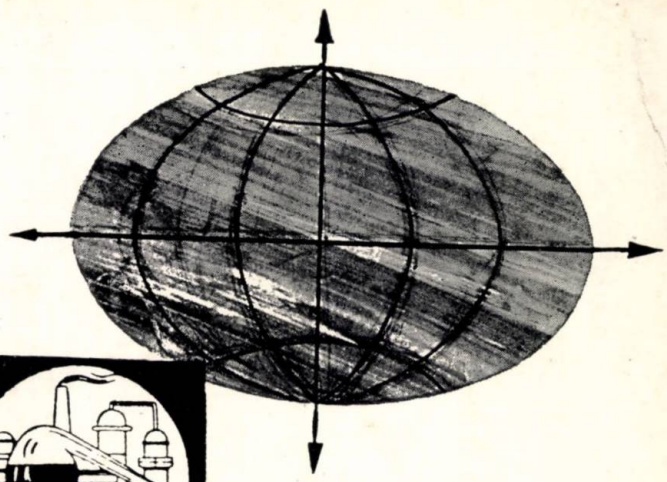
NORWAY
— Norsk Bogimport P.O.B. 3267 — Oslo

PORTUGAL
— Libreria Buchholz Lisabona — Avda. Liberdade

SPAIN
— Libreria Herder Calle de Balmos 26 — Barcelona

SWEDEN
— D. C. Fritze Fredgatan 2 — Stockholm 16

U.S.A.
— Fam Book Service 69 Fifth Avenue Suite 8 F New York 10003 N. Y.
— Continental Publications 111, South Mermanee Ave. St. Luis Missouri 63105



CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

HOCHWERTIGE RUMÄNISCHE FARBSTOFFE:

- Direkt — Farbstoffe
- Direkt — lichtechte Farbstoffe
- Säure — Farbstoffe
- Schwefel—Farbstoffe
- Azonaphtol — Farbstoffe
- Induline

FÜR DIE TEXTILINDUSTRIE
FÜR DIE LEDERINDUSTRIE
FÜR DIE PAPIERINDUSTRIE

Allein — Exporteur von Rumänien:

CHIMIMPORT

BUKAREST Bd. Republicii, 10 — Postfach 525 Telefon 16.06.36 Telex 215
Telegrammaddresse: CHIMIMPORT — BUCUREȘTI

1967 APR 1 B

COMBINATUL CHIMIC BORZEȘTI

B

DELIVERS:

Liquid chlorine
Caustic Soda
Hydrochloric acid
Chloride of lime
Aluminium chloride
Calcium chloride

INSECTICIDES:

Technical: Detoxan® 1, 1, 1-Trichloro-2,2-di-(p-chlorophenil) ethane Hexacloran® 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane
Dusting powders: Detox 5®; Heclotox 1,5® Heclotox 3®; Duplitox 5+3®
AGRICULTURAL FUNGICIDES: Criptodin®

SOLVENTS:

Methylene chloride
Trichloroethylene

PLASTICS:

Polyvinil chloride

E 1446

REFERALY

R

REVISTA DE CHIMIE

2

FEBRUARIE 1967 Vol. 18 p. 65–128

BUCUREŞTI ROMÂNIA

TIOXIDE

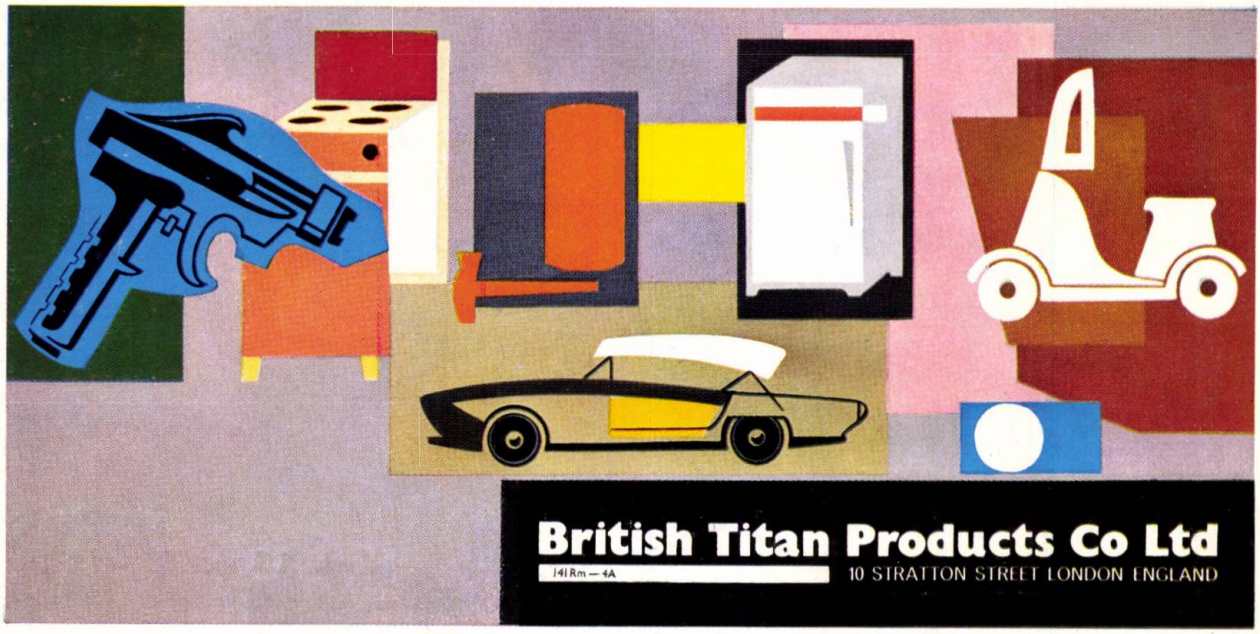
PENTRU ALB INTENS ȘI CULORI STRĂLUCITOARE

Sorturile noi și perfecționate de pigmenți TIOXIDE au făcut posibilă realizarea unor calități superioare de vopsele precum și materiale plastice, produse papetare, cerneluri, cauciuc, pardoseli și o gamă largă de alte aplicații.

Particulele fine și uniforme de TIOXIDE conferă produselor o opacitate superioară cu un alb strălucitor, lipsă de aglomerare, permițînd în același timp reducerea timpului de măcinare, o sedimentare mai redusă, asigurînd astfel straturi de finisare excepționale.

BTP cel mai mare producător de pigmenți de titaniu din Europa vinde produsele sale din uzinele de la Billingham și Grimsby din Anglia în peste 70 de țări. Grupul posedă fabrici și în Australia, Canada și Africa de Sud.

BTP
TITANIUM PIGMENTS



British Titan Products Co Ltd

141Rm—4A

10 STRATTON STREET LONDON ENGLAND

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

S. ȘERBAN	65—69	Acroleină prin oxidarea catalitică a propenei
M. CONSTANTINESCU	70—78	Reformarea metanului cu abur
ȘT. MUNTEANU	79—81	Studiul interacțiunii combinațiilor semiconductoare cu structură de antiflorită de tipul Mg_2IV
ȘT. TEODORESCU și AL. FLORENȚIU	82—87	Contribuții la calculul sistemelor de etanșare cu inele din materiale moi
C. CEAUȘELU	88—92	Instalație automată de încărcat butoaie
V. DICHER	93—96	Importanța calității materiilor prime în tehnologia fabricării carbidului
C. FIROIU, T. FĂȘIE, și D. CONSTANTINESCU	97—99	Contribuții la depunerea galvanică a fierului din băi pe bază de sulfat
V. RACOTTĂ și V. ILIESCU	100—103	Studierea reținerii unor substanțe nedisociabile de către rășini schimbătoare de ioni
S. NEMEȘ și V. ROZNER	104—108	Dozarea α-Al_2O_3 din alumina calcinată cu ajutorul difractometrului cu raze X URS-50 IM
I. AL. CRIȘAN și M. M. PFEIFFER	109—111	Analiza complexonometrică a unui oțel aliat cu nichel și crom

PROTECȚIA MUNCII

Z. GHERȘIN	112—113	Dozarea ε-caprolactamei în aer

SCURTE COMUNICĂRI

D. MARCUS și I. WEISER	114—115	Contribuții la studiul obținerii oxidului de magneziu din dolomită și din leșii reziduale de clorură de calciu de la fabricarea sodei
A. PAVEL	115—116	Influența înălțimii stratului fluidizat asupra coeficientului de schimb de căldură între particulele solide și agentul de fluidizare gazos

CRONICĂ

116—118

DOCUMENTARE

119—127

INFORMAȚII ECONOMICE

127—128

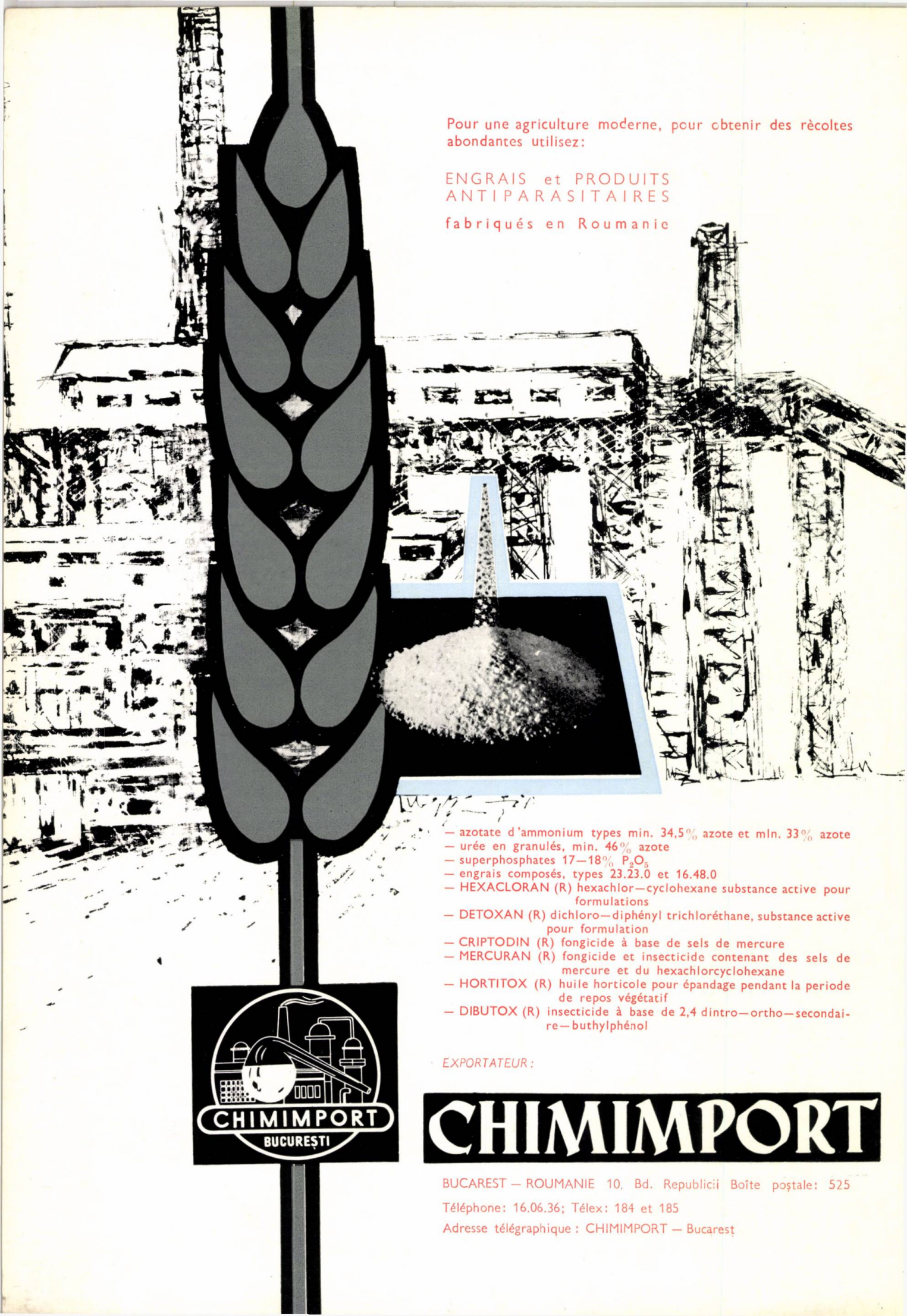
COMITETUL DE REDACȚIE

Dr. ing. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă depozitul de bauxită de la Uzina de alumină — Oradea.

The front cover picture represents the Bauxite storage at the Oradea Alumina Works.

Фото на I-ой обложке: Склад боксита на глиноземном заводе в г. Орадя.



Pour une agriculture moderne, pour obtenir des rècoltes abondantes utilisez:

ENGRAIS et PRODUITS ANTIPARASITAIRES

fabriqués en Roumanie

- azotate d'ammonium types min. 34,5% azote et mln. 33% azote
- urée en granulés, min. 46% azote
- superphosphates 17—18% P_2O_5
- engrais composés, types 23.23.0 et 16.48.0
- HEXACLORAN (R) hexachlor—cyclohexane substance active pour formulations
- DETOXAN (R) dichloro—diphényl trichloréthane, substance active pour formulation
- CRIPTODIN (R) fongicide à base de sels de mercure
- MERCURAN (R) fongicide et insecticide contenant des sels de mercure et du hexachlorcyclohexane
- HORTITOX (R) huile horticole pour épandage pendant la periode de repos végétatif
- DIBUTOX (R) insecticide à base de 2,4 dintro—ortho—secondaire—buthylphénol

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT

BUCAREST — ROUMANIE 10, Bd. Republicii Boîte postale: 525

Téléphone: 16.06.36; Télex: 184 et 185

Adresse télégraphique: CHIMIMPORT — Bucarest

Contents

S. ŞERBAN

Acroleine by catalytic oxidation of the propene 65

M. CONSTANTINESCU,

The regeneration of the methane by steam 70

ST. MUNTEANU,

The study of the interaction of semiconductor combinations with antifluorite structure type Mg_2 IV 79

ST. TEODORESCU and A. FLORENTIU,

Contributions to the calculus of the tightening systems by radial filling with soft materials 82

C. CEAUŞELU,

Automatic installation for the loading of the casks 88

V. DICHER,

The importance of raw-material quality in the fabrication technology of the carbide 93

C. FIROIU, T. FĂŞIE and D. CONSTANTINESCU,

Contributions to the galvanic fill of iron in sulphate baths 97

V. RACOTTĂ and V. ILIESCU,

The study of the retention of some nondissociable substances by ion exchange resins 100

S. NEMEŞ and V. ROZNER,

The dosing of α-Al_2O_3 from the roast alumina by means of X-rays diffractometer U.R.S. 50 IM 104

I. AL. CRIŞAN and M. M. PFEIFFER,

Complexometric analysis of a steel alloyed with nickel and chrome 109

LABOUR PROTECTION

Z. GHERŞIN,

The dosing of ε-caprolactam in the air 112

BRIEF INFORMATIONS

D. MARCUS and I. WEISER,

Contributions to the study of the magnesium oxide obtention from dolomite and calcium chloride residual lyes resulted from the fabrication of the soda 114

A. PAVEL,

The influence of the height of fluidized layer on the heat exchange coefficient between the solid particles and the fluidizing gaseous agent 115

CHRONICLE 116

DOCUMENTATION 119

ECONOMIC INFORMATION 127

S. Şerban: **Acroleine by catalytic oxidation of the propene.**

After a review of acroleine utilizations, of its obtention methods and of the different catalytic systems utilized in the oxidation process of the propene in acroleine, the paper deals with the propene oxidation in acroleine utilizing the catalysts type molybdenum oxides — bismuth oxides — phosphorus oxides — silicagel. The experimental laboratory installation, the catalytic reactor construction are presented and the obtained results concerning the influence of different parameters on the development of the oxidation process are given. The apparent activating energy of the process of propene oxidation in acroleine in studied conditions is calculated.

Rev. Chim. **18**, nr, 2, 1967, p. 65
D.C. 547.381:621.727

M. Constantinescu: **Reforming of methane with steam**

The obtention of the ammonia synthesis gas by the partial oxidation of methane with pressure steam is the method used at the Chemical Combines from Turnu Măgurele, Craiova, Tîrgu-Mureş.
The author analyses from the thermodynamic and kinematic viewpoints the reactions associated with the methane reforming with steam, the mechanism of partial oxidation and the obtention conditions of the synthesys gas (H_2+Co). The factors affecting the speed and the equilibrium of the reactions i.e. the steam/methane ratio, temperature, pressure and catalyst used are analysed. The Topsoe process as applied by the Uhde firm at the Chemical Combine from Turnu-Măgurele and Tîrgu-Mureş is briefly described.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 70
D.C. 547.211:542.943:621.1

St. Munteanu: **The study of the interaction of semiconductor combinations with antifluorite sructure type Mg_2IV.**

The semiconductor combinations Mg_2 IV, are promising as thermo- and photoeletric materials, especially under the form of solid solutions, the compounds of magnesium with the elements of the fourth group. Among magnesium compounds with structure of antifluorite type Mg_2IV, which form six quasibinary scales, are found typical semiconductors with a high value of the magnitude of the forbidden band Mg_2Si and Mg_2Ge and semiconductors with small magnitude of the forbidden band, what permits that in larged intervals to exchange the properties of the materials, of the quasibinary scales. Till now, were studied the equilibrium diagrams only for three systems: Mg_2Si—Mg_2Ge, Mg_2Si—Mg_2Pb and Mg_2Sn—Mg_2Pb, what does not permit to come to a conclusion concerning the formation limits of the solid solutions, in the other quasibinary scales and at the same time in the ternary quaternary systems based on the Mg_2IV compounds. In the present work, with the help of the physico-chemical methods of analysis were built the equilibrium diagrams of the systems Mg_2Sn—Mg_2Si, Mg_2Sn—Mg_2Ge and Mg_2Pb—Mg_2Ge, what permits to make a general characterisation of the interaction of the phases with structure of antifluorite type Mg_2IV.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 79
D.C. 541.123.2:621.36:621.383

St. Teodorescu and A. Florentiu: **Contributions to the calculus of the tightening systems by radial filllings with soft materials.**

Starting from some nonconcordances between the obtained results, using the data from the literature and the results of the experimental determinations, the authors intended to develop an original calculus method of the radial tightening with soft fillings.
In the article are exposed: the deduction of some calculus formula, based on the similarity theory by the peculiarization of the second theorem; the establishment of some simplified formula for the case of the rods with screw motion at small rotations; the stability of some simplified formula for the case of the axis with rotary motion at great number of rotations. In the case of some concrete examples, are compared the results obtained on the basis of the proposed method with the results which are obtained by the application of the known methods from literature. By the proposed calculus method and the effectuation in the future of experimental determinations, which must cover the entire domain of practical achievements — the article opens new improvement possibilities of the calculus of these tightening systems.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 82
D.C. 66.026:62-3

C. Ceauşelu: **Automatic loading installations for casks.**

In the article is presented the automation of an installation for packing the carbide in casks. The packing machine, the principal element of the installation, together with the whole automation installation, is a Romanian realization. For understanding the work, were presented the simplified cinematic schemes; at the same time, for not charging uselessly the exposition, the automation schemes have been reduced to the essential functional elements. The whole installations work for nearly 3 years in satisfactory conditions.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 88
D.C. 621.798.32:62-52:661.842.621

C. Firoiu, T. Făşie and D. Constantinescu: **Contributions to the galvanic fill of iron in sulphate baths.**

The fill processus of iron in sulphate baths with glycine addition is studied. The influence of the glycine concentration on the conductivity and the buffer properties of the solution, as well as on the quality of the deposits and the current efficiency was examined.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p.97
C.D. 621.357.2.2:669.177.

V. Racotă and V. Iliescu: **The study of the retention of some nondissociable substances by ion exchange resins.**

The work presents the results of some attempts concerning the removing of aldehydes and superior alcohols, bu means of ion resins. The elimination of aldehydes was carried out with anionic resin or basic Amberlite IR-45 on a resin bed, in which the ratio height/diameter was 10—14, regenerated in the bisulphitic cycle and with the passing speed of 20/v/v/h. The retention of aldehydes was diffrently effectuated in function of pH of the affluent liquid:
— at alkaline pH took place an ionic exchange process, in which, in the effluent are given up ions of SO_4H;
— at acid pH, the more efficacious retention. was made in conformity with a sorption process, without the appearance in the effluent of the regenerated ions.
The superior alcohols could be kept, in certain conditions by a seorption process on the polystyrenic cationite Dowex 50, cycle H—R, the retention being maximum at a small reticulation degree. On Amberlite IR-45, cycle R-OH, the sorption process of the superior alcohols was more efficacious.
As a practical consequence of these attempts, we can conclude that by the utilization of the ionic resins, the aldehydes and the superior alcohols can be removed from the refined alcohol and from wine distillate, realizing their purification.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 100
D.C. 661.183.123.2:547.268

Содержание

С. ШЕРБАН
Получение акролеина посредством окисления пропена..... 65

М. КОНСТАНТИНЕСКУ
Реформинг метана водяным паром 70

ШТ. МУНТЯНУ
Изучение взаимодействия полупроводниковых комбинирований с антифлоритовой структурой типа Mg_2IV 79

СТ. ТЕОДОРЕСКУ и А. ФЛОРЕНТИУ
К вопросу расчета систем уплотнения посредством колец из мягких материалов 82

К. ЧАУШЕЛУ
Автоматическая установка для наполнения бочек..... 88

В. ДИКЕР
Значение качества сырья в технологии производства карбида 93

К. ФИРОЮ, Т. ФЭШИЕ, Д. КОНСТАНТИНЕСКУ
К вопросу изучения электролитического осаждения железа 97

В. РАКОТА И В. ИЛИЕСКУ
Изучение задержания ряда неразъединимых веществ ионообменными смолами 100

С. НЕМЕШ и В. РОЗНЕР
Дозирование α AI_2O_3 из кальцинированного глинозема при помощи диффрактометра с лучами X. CCP-501 M..... 104

АЛ. КРИШАН и М. М. ПФЕЙФЕР
Комплексометрический анализ хромо-никелевой стали 109

ОХРАНА ТРУДА

З. ГЕРШИН
Дозирование капролактозы ε в воздухе 112

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Д. МАРКУС и И. ВЕЙЗЕР
К изучению получения окиси магния из доломита и отработанных щелоков хлористого кальция при производстве соды..... 114

А. ПАВЕЛ
Влияние высоты флюидизированного слоя на коэффициент теплообмена между твердыми частицами и флюидизирующим газовым веществом 115

ХРОНИКА 116

ДОКУМЕНТАЦИЯ 119

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 127

С. Шербан: **Получение акролеина посредством каталитического окисления пропена.**

После проведения обозрения по применению акролеина, методов его получения и различных каталитических систем применяемых в процессе окисления пропена в акролеин, в статье занимаются окислением пропена в акролеин применяя катализаторы типа окиси молибдена-окиси бисмута-окиси фосфора-силикагель.
Описывается опытная лабораторная установка, конструкция каталитического реактора и даются результаты относительно влияния различных параметров на ход процесса окисления. Подсчитывается видимая энергия по активации окислительного процесса пропена в акролеин в изучаемых условиях.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 65
Д.К. 547.381:621.727

М. Константинеску: **Реформинг метана с водяным паром.**

Синтез-газ для производства аммиака получается на химкомбинатах Турну-Мэгуреле, Крайова и Тыргу-Муреш частичным окислением метана водяным паром под давлением.
В статье рассматриваются из термодинамической и кинетической точки зрения реакции реформинга метана с водяным паром, механизм частичного окисления и условия получения синтез-газа (H_2CO), а также факторы, влияющие на скорость и равновесие реакций: соотношение водяной пэр/метан, температура, давление и используемый катализатор.
Кратко описан процесс Тонсо, применяемый фирмой УДЕ на химкомбинатах Турну-Мэгуреле и Тыргу-Муреш.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 70
Д.К. 547.211:542.934:621.1

Шт. Мунтяну: **Изучение взаимодействия полупроводниковых комбинирований с антифлоритовой структурой типа Mg_2 IV.**

Полупроводниковые комбинирования II_2 IV представляют перспективы в качестве термоэлектрического и фотоэлектрического материала, в особенности в виде твердых растворов как составные магния с элементами IV-й группы. Среди составных магния с антифлоритовой структурой типа M °IV образующих шесть квазибинарных систем имеются типичные полупроводники с большой величиной запрещенной полосы Mg_2Si и Mg_2Ge, полупроводники с малой величиной запрещенной полосы, которые через большие интервалы способствуют изменению свойств материалов, квазибинарных систем. До сих пор были исследованы диаграммы равновесия только для трех систем: $Mg_2Si—Mg_2Gc$; $Mg_2Si—Mg_2Pb$ и $Mg_2Sn—Mg_2Pb$ что не дает возможность вывести заключение относительно пределов образования твердых растворов в других квазибинарных системах, а также в третичных и в четвертичных системах на основе составных Mg_2IV. В этой работе путем физико-химического анализа были составлены диаграммы равновесия систем: $Mg_2Sn—Mg_2Si$, $Mg_2Sn—Mg_2Ge$ и $Mg_2Pb—Mg_2Ge$, что позволяет провести общую характеристику ваимодействия фаз с антифлоритовой структурой типа Mg_2IV.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 79
Д.К. 541.123.2:621.36:621.383

Ст. Теодореску и А. Флорентин: **К вопросу расчета систем уплотнения посредством колец из мягких материалов.**

Исходя из ряда несоответствий отмечаемых между результатами полученными при применении данных литературы и результатами опытных определений, авторы задались целью развить оригинальный метод расчета радиальных прокладок из мягких наполнителей. В статье излагается вывод ряда расчетных формул основанных на теории подобия путем применения теоремы II. Установление ряда упрощенных формул для шпинделей со шнеком при малых оборотах. Установление ряда упрощенных формул для осей с винтовым движением при больших оборотах. Для ряда конкретных примеров сравниваются результаты полученные на основании прелагаемого способа с результатами полученными при применении литературных способов. Предлагаемый метод расчета и приведение в будущем опытных определений которые покрывают необходимую потребность практических работ открывает новые возможности для усовершенствования расчета этих систем уплотнения.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p.82
Д.К. 66.026:62-3

К. Чаушелу: **Автоматическая установка для наполнения бочек.**

В статье описывается автоматизация установки по упаковке карбида в бочки. Упаковочная машина, основной элемент установки, является румынским достижением, вместе со всей автоматической установкой. Для усвоения работы этой установки описываются упрощенные кинематические схемы и для того чтобы не загружать бесполезно текст, схемы по автоматизации сведены до основных функциональных элементов. Вся установка работает удовлетворительно почти уже 3 года.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 88
Д.К. 621.798.32:62-52:661.842.621

К. Фирою, Т. Фэшие, Д. Константинеску: **К вопросу изучения электролитического осаждения железа.**

Изучается процесс осаждения железа в сульфатных ваннах и примесью гликоколя. Исследовалось влияние концентрации гликоколя на проводимость и на буферные свойства раствора, а также и на качество осаждения и на производительность тока.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p.97
Д.К. 621.357.2:669.177.

В. Ракота и В. Илиеску: **Изучение задержания ряда неразъединимых веществ ионообменными смолами.**

В этой работе излагаются результаты ряда опытов по удалению при помощи ионных смол алдегидов и высших алкоголей. Удаление алдегидов производилось анионной или щелочной смолой Амберлит ИР-45 на основе смолы в которой соотношение высота/диаметр равнялись 10—14 регенерированного в бисульфитный цикл и со скоростью прохождения в 20 V/V/час. Удержание алдегидов проходило различно в зависимости от pH подаваемой жидкости:
— при щелочном pH происходит процесс ионообмена в потоке которого остаются ионы SO_3H
— при кислом pH — более эффективная задержка происходила согласно процессу поглощения без появления в потоке рекуперированных ионнов.
Высшие алкоголи могли быть задержаны в особых условиях, процессом поглощения на катионите полистерена Довекс 50, цикл X-P, максимальное удержание происходит при малой степени ретикуляции. На Амберлите ИР-45 цикле P-OX процесс поглощения высших алкоголей был более эффективным. В результате применения этих исследований можно заключить, что применением ионных смол можно выделить альдегиды и высшии алкоголи из рафинированного спирта и дистилятов вина, очищая их таким образом.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 100
Д.К. 661.183.123.2:547.268

Inhalt

S. ŞERBAN,

Akrolein durch katalytiche Oxydation von Propen **65**

M. CONSTANTINESCU,

Reforming von Methan mittels Wasserdampf..... **70**

ST. MUNTEANU,

Studium der Wechselwirkung von Halbleiterverbindungen mit Antifluorit-Struktur Typ Mg_2 IV..... **79**

ST. TEODORESCU und A. FLORENTIU,

Beiträge zur Berechnung der Abdichtungssysteme mit Radialfüllungen aus weichen Materialien **82**

C. CEAUŞELU,

Automatische Fass-Abfüllanlage ... **88**

V. DICHER

Die Bedeutung der Rohstoffqualität in der Fabrikationstechnologie von Karbid **93**

C. FIROIU, T. FĂŞIE und D. CONSTANTINESCU,

Beiträge zur galvanischen Abscheidung des Eisens aus Sulfatbädern..... **97**

V. RACOTĂ und V. ILIESCU,

Studium des Zurückhaltens nichtdissozierbarer Substanzen mittels Ionenaustauscher-Harzen **100**

S. NEMEŞ und V. ROZNER,

Die Bestimmung des α-Al_2O_3 in kalzinierter Tonerde mit Hilfe des X-Strahlen-Difraktometers U.R.S. — 501 M **104**

I. AL. CRIŞAN und M. M. PFEIFFER,

Komplexometrische Analyse eines mit Nikkel und Chrom legierten Stahles... **109**

ARBEITSSCHUTZ

Z. GHERŞIN,

Die Bestimmung von ε-Caprolactam in der Luft **112**

KURZREFERATE

D. MARKUS und I. WEISER,

Beiträge zum Studium der Herstellung von Magnesiumoxyd aus Dolomit und Calciumchlorid-Ablaugen der Sodafabrikation **114**

A. PAVEL,

Der Einfluss der Wirbelschichthöhe auf den Koeffizient für Wärmeaustausch zwischen Festteilen und dem gasförmigen Fluidisierungsmittel **115**

CHRONIK **116**

DOKUMENTATION..... **119**

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN **127**

S. Şerban: **Akrolein durch katalytische Oxydation von Propen.**

Nach Anführung der Anwendungen von Akrolein, seiner Herstellungsmethoden und der verschiedenen katalytischen Systeme welche im Oxydationsprozess des Propens zu Akrolein verwendet werden, befasst sich die Arbeit mit der Oxydation von Propen zu Akrolein unter Verwendung von Katalysatoren des Types Molybdänoxyde — Wismutoxyde — Phosphoroxyde — Silicagel.
Es werden die Labor-Versuchsinstallation und die Konstruktion des katalytischen Reaktors beschrieben sowie die erhaltenen Resultate hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Parameter auf den Oxydationsvorgang angegeben. Es wird die scheinbare Aktivierungsenergie der Oxydation von Propen zu Akrolein in den untersuchten Bedingungen berechnet.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 65
D.K. 547.381:621.727

M. Constantinescu: **Reforming des Methans mit Wasserdampf.**

In den chemischen Kombinaten von Turnu-Măgurele, Craiova, Tîrgu-Mureş wird das Synthesegas für Ammoniak durch die partielle Oxydation des Methans mit Wasserdampf unter Druck hergestellt. Im Artikel ist eine thermodynamische und kinetische Analyse der Reaktionen bei der Reformierung des Methans mit Wasserdampf, der Mechanismus der partiellen Oxydation und die Bedingungen zur Bildung des Synthesegases (H_2+CO) dargelegt. Gleichfalls, werden die Faktoren, welche die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht der Reaktionen beeinflussen, untersucht, u.zw.: das Verhältnis Wasserdampf/Methan, die Temperatur, der Druck und der verwendete Katalysator. Es wird kurz das Verfahren Topsoe beschrieben, das von der Firma Uhde in den chemischen Kombinaten Turnu-Măgurele und Tîrgu-Mureş angewendet wurde.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 70
D.K. 547.211:542.943:621.1

St. Munteanu: **Studium der Wechselwirkung der Halbleiterverbindungen mit Antifluorit-Struktur Typ Mg_2IV.**

Die Halbleiterverbindungen II_2IV haben Anwendungsaussichten als thermoelektrische und photoelektrische Materialien, hauptsächlich die Verbindungen von Magnesium mit den Elementen der Gruppe IV in Form von festen Lösungen.
Unter den Magnesiumverbindungen mit Antifluorit-Stuktur Typ Mg_2IV, welche sechs quasibinäre Systeme bilden, gibt es typische Halbleiter mit grosser Breite des verbotenen Bandes — Mg_2Si und Mg_2Ge — und Halbleiter mit kleiner Breite des verbotenen Bandes, wodurch ein Wechsel der Eigenschaften der Materialien quasibinärer Systeme in weiten Grenzen möglich ist. Bis heute wurden nur die Zustandsdiagramme dreier Systeme untersucht: Mg_2Si — Mg_2Ge, Mg_2Si — Mg_2Pb und Mg_2Sn — Mg_2Pb, wodurch keine Schlussfolgerungen über die Bildungsgrenzen der festen Lösungen in andern quasibinären, ternären und quaternären Systemen von Mg_2IV-Verbindungen möglich sind.
In der vorliegenden Arbeit wurden nun mit Hilfe der physikochemischen Analysenmethoden Zustandsdiagramme der Systeme Mg_2Sn — Mg_2Si, Mg_2Sn — Mg_2Ge und Mg_2Pb — Mg_2Ge aufgestellt, wodurch eine allgemeine Charakterisierung der Wechselwirkung der Phasen mit Antifluorit-Struktur vom Typ Mg_2 IV möglich ist.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 79
C.D. 541.123.2:621.36:621.383

St. Teodorescu und A. Florentin: **Beiträge zur Berechnung der Abdichtungssysteme mit Radialfüllstoffe aus weichen Materialien.**

Ausgehend von einigen Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen der Berechnungen unter Anwendung von Literaturdaten und den Versuchsergebnissen, versuchten die Verfasser, eine originale Methode für die Berechnung der radialen Dichtungen mit weichen Materialien auszuarbeiten.
Im Artikel wird folgendes dargelegt: Ableitung einiger Berechnungsformeln auf Grund der Ähnlichkeitstheorie durch Partikularisierung des zweiten Theorems; Festlegung einiger vereinfachter Formeln für den Fall der Stangen mit Schraubbewegung bei kleiner Tourenzahl; Festlegung einiger vereinfachten Formeln für den Fall der Achsen mit Drehbewegung bei kleiner Tourenzahl. An Hand einiger konkreter Beispiele werden die mit Hilfe der vorgeschlagenen Methode erhaltenen Ergebnisse mit den Ergebnissen der aus der Literatur bekantenn Methoden verglichen. Durch die vorgeschlagene Berechnungsmethode und durch die vorgesehenen Versuche — welche sich über den ganzen Bereich der praktischen Anwendungen erstrecken werden — eröffnet der Artikel neue Möglichkeiten zur Vervollkommnung der Berechnung dieser Abdichtungssysteme.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 82
D.K. 66.026:62-3

C. Ceaşelu: **Automatische Fassabfüllanlage.**

In der Arbeit wird die Automatisierung einer Anlage für Abfüllen von Carbid in Fässer beschrieben. Die Abfüllmaschine, der Hauptbestandteil der Anlage, ist eine rumänische Erfindung, ebenso die gesamte Automatisierungseinrichtung. Zum Verständnis ihrer Arbeitsweise werden vereinfachte kinematische Schemen dargelegt und um die Beschreibung zu vereinfachen, wurden die Automatisierungsschemen auf die wesentlichen funktionalen Elemente beschränkt. Die gesamte Anlage arbeitet seit fast drei Jahren in zufriedenstellender Weise.

Rev. Chi. **18**, nr. 2, 1967, p. 88
D.K. 621.798.32:62-52:661.842.621

C. Firoiu, T. Făşie, D. Constantniescu: **Beiträge zum Studium der elektrolytischen Abscheidung des Eisens.**

Es wird der Vorgang der Abscheidung des Eisens aus Sulfatbädern mit Glykokoll-Zusatz studiert. Es wurde der Einfluss der Glykokollkonzentration auf die spezifische Leitfähigkeit und auf die Puffereigenschaften der Lösung sowie auf die Qualität der Abscheidungen und auf die Stromausbeute untersucht.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 97
D.K. 621.357.2:669.177

V. Racotă und V. Iliescu: **Studium des Zurückhaltens einiger nichtdissozierbarer Substanzen mittels Ionenaustauscher-Harzen.**

Die Arbeit führt die Ergebnisse einiger Versuche hinsichtlich der Entfernung von Aldehyden und höheren Alkoholen mit Hilfe von Ionenaustauscher-Harzen an. Die Entfernung der Aldehyde wurde mit Hilfe des anionischen oder basischen Harzes Amberlite IR-45 mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 20 v/v/h auf einem Harzbett durchgeführt welches ein Verhältnis Höhe/Durchmesser von 10—14 aufwies und im Bisulfitzyklus regeneriert wurde. Das Zurückhalten der Aldehyde vollzog sich verschieden in Abhängigkeit des pH-Wertes der zufliessenden Flüssigkeit: — bei einem alkalinen pH fand ein Ionenaustausch statt bei welchem im Abfluss SO_3H — Ionen abgegeben wurden; — bei einem sauren pH, der wirksameren Retention, fand ein Sorbtionsprozess statt, ohne Erscheinen der regenerierten Ionen im Abflusss. Die höheren Alkohole konnten unter bestimmten Bedingungen durch einen Sorbtionsprozess auf dem Polystyrolkationit Dowex 50, Ziklus H—R, zurückgehalten werden, wobei bei einem kleinen Vernetzungsgrad die Retention maximal war. Auf Amberlite IR 45, Zyklus R-OH, war der Sorbtionsvorgang der höheren Alkohole wirksamer. Aus diesen Versuchen kann anwendungstechnisch geschlossen werden, dass durch Verwendung der Ionen-Harze die Aldehyde und höheren Alkohole aus dem rafnierten Alkohol und dem Weindestillat entfernt werden können, wodurch deren Reinigung erreicht wird.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 100
D.K. 661.183.123.2:547.268

Sommaire

S. ŞERBAN,

Acroléine par oxydation du propène 65

M. CONSTANTINESCU,

Reforming du méthane à l'aide de la vapeur 70

ST. MUNTEANU,

Etude de l'interaction des combinaisons semi-conductrices à structure d'antifluorite du type Mg_2 IV 79

ST. TEODORESCU et A. FLORENTIU,

Contribution au calcul des systèmes d'étanchement par des joints en matériaux souples 82

C. CEAUŞELU,

Installation automatique de chargement des fûts 88

V. DICHTER,

Importance de la qualité des matières premières dans la technologie de fabrication du carbure de calcium 93

C. FIROIU, T. FĂŞIE et D. CONSTANTINESCU,

Contributions à l'étude du depôt électrolytique du fer 97

V. RACOTA et V. ILIESCU,

Etude de la rétention de substances indissociables par des résines échangeuses d'ions 100

S. NEMEŞ et V. ROZNER,

Dosage de l'α-Al_2O_3 dans l'alumine calcinée à l'aide du diffractomètre à rayons X-U.R.S. -501 M 104

AL. CRIŞAN et M. M. PFEIFFER,

Analyse complexométrique d'un acier allié au nickel et chrome 109

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

Z. GHERSIN,

Dosage de l'ε-caprolactame dans l'air 112

BRÈVES COMMUNICATIONS

D. MARCUS et I. WEISER,

Contributions à l'étude de l'obtention de l'oxyde de magnésium à partir de la dolomite et des lessives résiduaires de chlorure de calcium de la fabrication de la soude 114

A. PAVEL,

Influence de la hauteur de la couche fluidisée sur le coefficient d'échange de chaleur entre les particules solides et l'agent de fluidisation gazeux 115

CHRONIQUE 116

DOCUMENTATION 119

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES .. 127

S. Şerban: **Acroléine par oxydation catalytique du propène.**

Après avoir passé en revue les emplois de l'acroléine, ses méthodes d'obtention et les divers systèmes catalytiques utilisés dans le processus d'oxydation du propène en acroléine, on traite de l'oxydation du propène en acroléine à l'aide des catalyseurs du type oxydes de molybdène-oxydes de bismuth-oxydes de phosphore-silicagel.
On présente l'installation expérimentale de laboratoire, la construction du réacteur de catalyse et l'on donne les résultats obtenus relatifs à l'influence des divers paramètres sur la marche du processus d'oxydation. On calcule l'énergie apparente d'activation du processus d'oxydation du propène en acroléine dans les conditions étudiées.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 65
C.D. 547.381:621.727

M. Constantinescu: **Reforming du méthane à l'aide de la vapeur**

L'obtention du gaz de synthèse de l'ammoniac par oxydation partielle du méthane à l'aide de la vapeur sous pression est le procédé utilisé aux Combinats chimiques de Turnu Măgurele, Craiova, Tîrgu-Mureş. On analyse du point de vue thermodynamique et cinétique les réactions qui se produisent lors du reforming du méthane à la vapeur, le mécanisme d'oxydation partielle et les conditions d'obtention du gaz de synthèse ((H_2+CO)). On étudie les facteurs qui influent sur la vitesse et l'équilibre des réactions: rapport vapeur/méthane, température, pression et catalyseur utilisé. On décrit brièvement le procédé Topsoe réalisé par la firme Uhde aux Combinats de Tîrgu-Măgurele et Tîrgu-Mureş.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 70
C.D. 547.211:542.943:621.1

St. Munteanu: **Etude de l'interaction des combinaisons semi-conductrices à structure d'antifluorite du type Mg_2IV.**

Les combinaisons semi-conductrices II_2IV ont des perspectives en tant que matériaux thermoélectriques et photoélectriques, surtout sous la forme de solutions solides de composés du magnésium avec les élements du groupe IV.
Parmi les composés du magnésium à structure d'antifluorite du type Mg_2IV, qui forment six systèmes quasi-binaires, on trouve des semi-conducteurs typiques ayant une grande valeur de la bande interdite — Mg_2Si et Mg_2Ge — et des semi-conducteurs ayant une valeur de la bande interdite faible, ce qui permet que dans de larges intervalles les propriétés des matériaux des systèmes quasi-binaires changent.
Jusqu'à présent on n'a étudié les diagrammes d'équilibre que pour trois systèmes: Mg_2Si — Mg_2Ge Mg_2Si — Mg_2Pb et Mg_2Sn — Mg_2Pb, ce qui ne permet pas de tirer des conclusions sur les limites de formation des solutions solides dans les autres systèmes quasi-binaires et de même dans les systèmes ternaires et quaternaires sur la base des composés Mg_2IV.
Dans ce travail, à l'aide des méthodes physico-chimiques d'analyse, on a établi les diagrammes d'équilibre des systèmes: Mg_2Sn — Mg_2Si, Mg_2Sn — Mg_2Ge et Mg_2Pb — Mg_2Ge, ce qui permet de caractériser en général l'interaction des phases à structure d'antifluorite de type Mg_2IV.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 79
D.K. 541.123.2:621.36:621.383

St. Teodorescu et A. Florentiu: **Contribution au calcul des systèmes d'étanchement par par des joints en matériaux souples.**

En partant de certains manques de concordance constatés entre les résultats obtenus en utilisant les données de la littérature et les résultats des déterminations expérimentales, les auteurs se sont proposé de développer une méthode originale de calcul des étanchements radiaux à l'aide de garnissages souples.
On expose dans l'article: — la déduction de formules de calcul basées sur la theorie de la similitude par particularisation du théorème II; — l'établissement de formules simplifiées dans le cas des tiges à mouvement hélicoidal pour un nombre de tours réduit; — l'établissement de formules simplifiées pour le cas des axes à mouvement de rotation à grand nombre de tours.
Sur des exemples concrets, on compare les résultats obtenus sur la base de la méthode proposée avec les résultats obtenus par application des méthodes connues de la littérature de spécialité. Par la méthode de calcul proposée et les déterminations expérimentales qui seront effectuées, et qui couvreront tout le champ des réalisations pratiques, l'article ouvre de nouvelles perspectives de perfectionnement des calculs de ces systèmes d'étanchement.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 82
C.D. 66.026:62-3

C. Ceauşelu **Installation automatique de chargement des fûts.**

Dans l'article, on présente l'automatisation d'une installation d'emballage du carbure de calcium dans des fûts. La machine à emballer, élément principal de l'installation, est une réalisation roumaine, ainsi que l'ensemble de l'installation d'automatisation. Pour en comprendre le fonctionnement, des schémas cinématiques simplifiés sont présentés; de plus, pour ne pas charger inutilement l'exposé, les schémas d'automatisation ont été réduits à leurs éléments essentiels de fonctionnement. Toute l'installation fonctionne depuis trois ans environ, dans des conditions satisfaisantes.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 88
C.D. 621.798.32:62-52:661.842.621

C. Firoiu, T. Făşie et D. Constantinescu: **Contributions à l'étude du dépôt électrolytique du fer.**

On étudie le processus du dépôt du fer dans un bain de sulfate additionné de glycocolle. On a recherché l'influence de la concentration du glycocolle sur la conductivité et les propriétés-tampon de la solution ainsi que sur la qualité des dépôts et du rendement en courant.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 97
C.D. 621.357.2:669.177

V. Racotta et V. Iliescu: **Etude de la rétention de substances indissociables par des résines échangeuses d'ions.**

On expose les résultats d'essais en vue d'éliminer, à l'aide des résines ioniques, les aldéhydes et les alcools supérieurs. L'élimination des aldéhydes a été réalisée à l'aide de la résine anionique ou basique Amberlite IR-45, sur un lit de résine dans lequel le rapport hauteur/diamètre était de 10 à 14, régénéré en cycle bisulfitique, avec une vitesse de passage de 20/v/h. La rétention des aldéhydes a eu lieu différemment en fonction du *p*H du liquide affluent:

— à un *p*H alcalin avait lieu un processus d'échange ionique, dans lequel dans l'effluent sont cédés les ions SO_3H^-;

— à *p*H acide, la rétention plus efficace s'est faite suivant un processus de sorption, sans apparition des ions régénérés dans l'effluent.

Les alcools supérieurs ont pu être retenus, dans certaines conditions, par un processus de sorption sur le cationite de polystyrène Dowex 50, cycle H-*R*, la rétention étant maximale pour un taux de réticulation faible. Sur Amberlite IR-45, cycle *R*-OH, le processus de sorption des alcools supérieurs était plus efficace.
Comme conséquence de l'application de ces essais on peut conclure que par l'emploi des résines ioniques il est possible d'éliminer les aldéhydes et les alcools supérieurs de l'alcool raffiné et du distillat de vin, en réalisant leur purification.

Rev. Chim. **18**, nr. 2, 1967, p. 100
C.D. 661.183.123.2:547.268

S. Şerban

ACROLEINĂ PRIN OXIDAREA CATALITICĂ A PROPENEI

Din punct de vedere industrial, acroleina prezintă interes datorită reacţiilor de adiţie, reacţiilor proprii grupei aldehidice şi reacţiilor de polimerizare, putînd astfel să constituie un produs intermediar valoros.

În prezent, cel mai important debuşeu al acroleinei pare că îl constituie utilizarea ei ca intermediar pentru fabricarea glicerinei sintetice [1]. Printre alte utilizări mai trebuie menţionate cele pentru prepararea metioninei, a lizinei, a aminoacizilor, a vitaminei B_1, a derivaţilor piridinei, a sulfopiridinei, ca agent de avertizare sau alarmă în sisteme refrigerente, ca substanţă denaturantă şi ca intermediar în industria coloranţilor [2].

Dimerul acroleinei se utilizează ca produs intermediar pentru o serie de polimeri şi plastifianţi. Poliacroleina, cu greutate moleculară ridicată, se întrebuinţează ca substanţă peliculogenă, ca material de presare comdinată cu fenol, acetali, diacetali, vinilacetat.

Acroleina mai poate fi utilizată în reacţia Diels-Alder, formînd cu butadiena tetrahidrobenzaldehida, din care se poate obţine benzaldehidă sau acid hecahidrobenzoic. Cu omologii superiori ai butadienei formează tetrahidrobenzaldehide substituite.

Prin reacţia acroleinei cu eterul etilvinilic, se obţine etoxidihidropiranul.

Acroleina şi dimerul ei reacţionează cu apa dînd compuşi hidroxilaţi. Din reacţia acroleinei cu amoniacul rezultă 3-metilpiridina.

Dintre metodele de obţinere a acroleinei, cele mai importante se realizează prin:

— deshidratarea glicerinei cu bisulfat de potasiu, acid boric, acid fosforic etc. [3];

— oxidarea cu aer a alcoolului alilic pe pulbere de argint la 200°C, obţinîndu-se randamente de 83% [4];

— piroliza termică a dialileterului la 515°C [5];

— condensarea formaldehidei cu acetaldehidă, prin trecerea unor cantităţi echimoleculare din acestea peste un catalizator format din silicagel impregnat cu 10% silicat de sodiu, la temperatura de 300—320°C. Se obţin o conversie de 45—52% şi un randament de 70—80% [6]. Prin acest procedeu s-a fabricat, industrial, pentru prima dată acroleină, instalaţia avînd o capacitate de 20 t/lună.

Interes industrial prezintă procedeul de obţinere a acroleinei prin oxidarea propenei în prezenţa catalizatorilor oxidici.

Primul brevet care se referă la acest proces apare în 1945 [7], iar prima indicaţie despre intenţia aplicării industriale a procesului în 1950 [8].

În 1955 a intrat în funcţiune o instalaţie-pilot la « Union-Carbid », iar în 1959—1960 « Shell Chemical Comp.» pune în funcţiune prima instalaţie industrială cu o capacitate de 13 500 t/an acroleină. Alte instalaţii experimentale se semnalează la Montecatini, « Standard Oil » şi « Distillers Co.» [9].

Realizarea industrială a procedeului a fost în mare măsură condiţionată de calitatea catalizatorului. Catalizatorii brevetaţi şi studiaţi pot fi împărţiţi în două categorii: catalizatori pe bază de oxizi de cupru cu diferite adaosuri şi materiale-suport şi catalizatori fără oxid de cupru.

Astfel au fost brevetaţi catalizatorii pe bază de oxid de cupru depus pe carbură de siliciu [10], oxid de cupru depus pe sticlă [11], oxid de cupru depus pe carbură de siliciu şi activat cu paladiu, rodiu şi alte elemente din grupa a VIII-a [12], oxid de cupru depus pe silicagel cu adaos de seleniu [13] sau cu adaos de iod, seleniu, telur, hidrogen sulfurat [14], oxid de cupru depus pe oxid de aluminiu [15], la care pot să se adauge seleniaţi ai cuprului, argintului şi cobaltului [16], oxid de cupru cu adaos de molibden, crom, wolfram, uraniu [17], oxid de cupru cu adaos de mercur [18] şi oxid de cupru cu adaos de beriliu depus pe silicagel [19, 20].

Din categoria catalizatorilor formaţi din oxizi metalici (exceptînd oxidul de cupru), fac parte: oxidul de telur depus pe aluminiu [21], oxidul de fier şi reniu [22], oxizi de stibiu şi staniu [23], oxidul de stibiu cu adaos de molibden, wolfram, fier, cupru, titan, cobalt, staniu [24], oxidul de wolfram cu adaos de argint, staniu, bismut [25], oxizi de stibiu, vanadiu, bismut, fosfor depuşi pe carborund [26], oxizi de bismut, crom, fosfor [27], oxizi de molibden, telur, fosfor depuşi pe silicagel [28], oxizi ai borului, fosforului, cromului, molibdenului, wolframului, vanadiului, cu adaos de alte elemente [29].

Din această categorie, se pare că cel mai important tip de catalizator îl constituie cel pe baza oxizilor

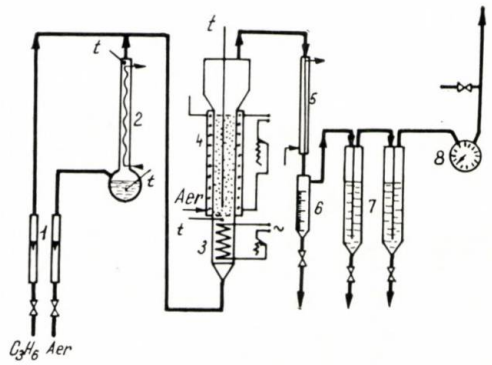


Fig. 1. Instalația experimentală de laborator:

1 — rotametru; *2* — saturator cu vapori de apă; *3* — preîncălzitor; *4* — reactor catalitic; *5* — răcitor; *6* — vas de colectare condensat; *7* — vase de absorbție; *8* — contor.

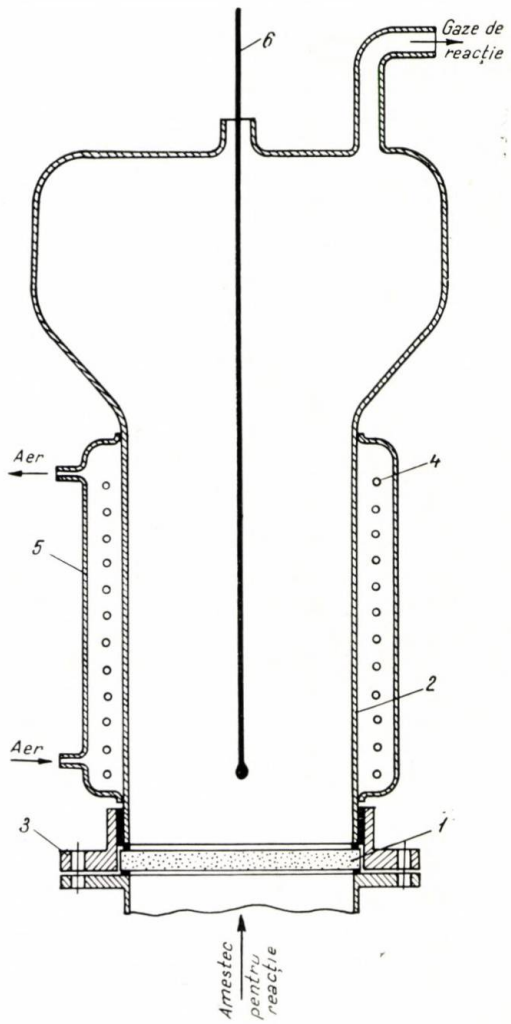


Fig. 2. Reactorul de laborator cu catalizator în pat fluidizat:

1 — placă poroasă de distribuție a fluxului gazos; *2* — peretele de sticlă al reactorului; *3* — armătură de asamblare; *4* — rezistență electrică pentru încălzire; *5* — cămașă pentru termostatare; *6* — termometru.

de molibden, bismut și fosfor depuși pe silicagel [30], căruia i se aduc unele modificări [31].

De obținerea acroleinei utilizînd aceste tipuri de catalizatori s-a ocupat un număr mai restrîns de cercetători [32]. Unele studii de catalizatori fără suport cu conținut de oxizi ai bismutului, molibdenului și fosforului s-au asociat cu studiul obținerii acrilonitrilului prin amonoliza oxidativă a propenei [33].

Autorii au considerat util să se studieze obținerea acroleinei cu un catalizator de tip industrial, utilizat și la amonoliza oxidativă a propenei în acrilonitril [34]. Catalizatorul conține 25% componente active. Este interesantă, din punct de vedere practic, folosirea aceluiași catalizator în ambele procese.

Prin reacția de oxidare a propenei, acroleina se formează după reacția:

$$CH_2=CH-CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2=CH-CHO + H_2O \quad (1)$$

Alături de produsul principal de reacție se pot forma și aldehide saturate după ecuațiile:

$$CH_2=CH-CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3CHO + CH_2O \quad (2)$$

$$CH_2=CH-CH_3 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3CH_2CHO \quad (3)$$

sau acizi după reacția:

$$CH_2=CH-CH_3 + 2\ O_2 \rightarrow CH_3COOH + HCOOH \quad (4)$$

Prin oxidarea propenei pot să apară și oxid și bioxid de carbon:

$$CH_2=CH-CH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 3\ CO + 3\ H_2O \quad (5)$$

$$CH_2=CH-CH_3 + 4\ 1/2\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 3\ H_2O \quad (6)$$

Toate reacțiile prezentate sînt exoterme. Reacția (1) se petrece cu degajarea a 88 kcal/mol acroleină formată, reacția (5) degajînd 260 kcal/mol, iar reacția (6) degajînd 462 kcal/mol. Pentru 1 kg acroleină produsă în condiții medii, calculată pe baza rezultatelor obținute, se degajă o cantitate ne 3 000—4 000 kcal. În aceste cazuri, funcționarea în condiții adiabate fără o diluare exagerată a amestecului de reacție cu un inert ar duce la ridicarea temperaturii în patul catalitic cu mult peste temperatura la care catalizatorul este stabil și selectiv. Conducerea reacției în condiții izoterme necesită rezolvarea problemelor legate de transferul unei cantități importante de căldură.

Instalația de laborator în care s-au efectuat experimentările este prezentată în figura 1. Ea se compune din partea de alimentare cu reactanți constituită din rotametrele din propenă și aer *1*. Vaporii de apă s-au dozat prin saturarea aerului la o temperatură constantă realizată în saturatorul *2*. Vaporii de apă prezenți în amestecul de reacție moderează reacția și împiedică depunerea carbonului pe catalizator. Cantitatea de vapori de apă trebuie corelată și cu concentrația oxigenului și a propenei, pentru a se lucra în afara limitelor de explozie a amestecului. Amestecul de reactanți este introdus la partea inferioară a reactorului *3* unde se preîncălzește, iar apoi se introduce prin distribuitor în partea superioară a reactorului, care conține catalizatorul fluidizat. Un sistem de încălzire electrică și de răcire cu aer asigură desfășurarea izotermă a procesului. În condițiile unei fluidizări bune nu se constată apariția unui gradient de temperatură longitudinal sau transversal. Produsele

de reacție sînt răcite în schimbătorul de căldură *5*, iar condensatul se colectează și se măsoară în separatorul *6* — gazele fiind trecute prin vasele de absorbție *7*, măsurate în contorul *8*, analizate și apoi evacuate în atmosferă.

În instalația de laborator prezentată, partea de reacție a fost figurată sub forma reactorului catalitic cu catalizatori în pat fluidizat. De fapt, în experimentările efectuate au fost utilizate mai multe modele de reactoare catalitice: reactor tubular cu mediu exterior de încălzire-răcire, constituit dintr-un amestec de săruri azotați-azotiți, reactor tubular cu mediu exterior de încălzire-răcire constituit dintr-o baie de nisip fluidizat și un reactor în pat fluidizat. Pentru încercările de serie ale catalizatorilor cu greutăți specifice diferite, primele două reactoare dau rezultate satisfăcătoare, prezentînd, în cazul în care se urmărește obținerea unei conversii ridicate, gradienți de temperatură logintudinali de 30—50°C.

Reactorul în pat fluidizat prezintă avantajul izotermicității în întregul pat catalitic, asigurînd o transmisie de căldură excelentă, dar, pe lîngă alte dezavantaje, încercarea de serie a catalizatorilor cu greutăți specifice diferite obligă schimbarea condițiilor de lucru. În cazul reacției studiate, o dată cu selecționarea unui anumit tip de catalizator, reactorul cu pat fluidizat a permis studierea în condiții bune a reacției de oxidare a propenei.

Deoarece construcția reactorului determină regimul hidraulic din patul fluidizat care determină regimul termic, în figura 2 este redată o schiță a reactorului în pat fluidizat. Pentru distribuția amestecului gazos destinat reacției, s-a utilizat o placă de sticlă poroasă *1*, care se asamblează la baza tubului reactorului *2* cu ajutorul armăturii *3*. Rezistența electrică *4*, înfășurată pe tubul reactorului, asigură menținerea unei temperaturi constante în spațiul exterior *5*, prin care circulă aer pentru asigurarea transmisiei de căldură. Termocuplul *6* măsoară temperatura din reactor și comandă totodată nivelul de încălzire realizat prin rezistența electrică.

Asamblarea plăcii de sticlă poroasă la baza tubului reactorului trebuie astfel făcută ca în timpul procesului să nu apară zone staționare, deoarece în aceste puncte se pot iniția reacțiile secundare datorită creșterii temperaturii.

În experimentări a fost utilizată propenă tehnică de 98% cu maximum 0,5% hidrocarburi C_2, 0,5% hidrocarburi C_4, 0,2% diolefine și acetilene și 20 p.p.m. sulf.

Sistemul analitic a cuprins atît analiza chimică cît și cea cromatografică.

Catalizatorii studiați au fost formați din oxizi metalici sau amestecuri de oxizi metalici ca atare sau depuși pe un suport.

Dintre oxizii luați în studiu s-a constatat că au o acțiune deosebită oxidul de molibden și în special amestecul de oxid de molibden și oxid de bismut.

Catalizatorul, ale cărui rezultate în reacția de oxidare a propenei cu aer vor fi discutate în continuare, are următoarea compoziție: Bi_2O_3 19,6%, MoO_3 12,6%, $P_2O_5$2, 9%, restul fiind silicagel. Suprafața specifică a acestui catalizator, determinată prin

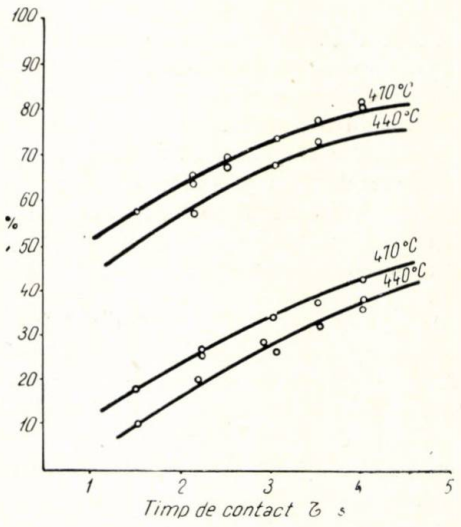


Fig. 3. Influența timpului de contact asupra:

1 — conversiei totale a propenei la 470°C; *2* — conversiei totale a propenei la 440°C; *3* — conversiei propenei la acroleină la 470°C; *4* — conversiei propenei la acroleină la 440°C (catalizatori S_{37}, C_3H_6: aer: H_2O = 1 : 13,5 : 2,1—3).

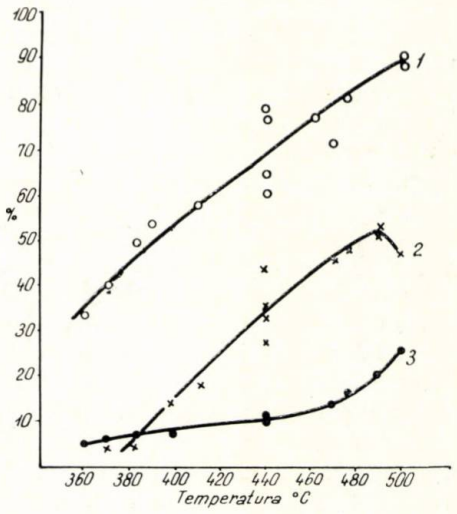


Fig. 4. Influența temperaturii asupra:

1 — conversiei totale a propenei; *2* — conversiei propenei la acroleină; *3* — conversiei propenei în bioxid de carbon (catalizator S_{37}, τ = 3,5—4 s, C_3H_6: aer: H_2O = 1 : 13,5 : 2,1—3).

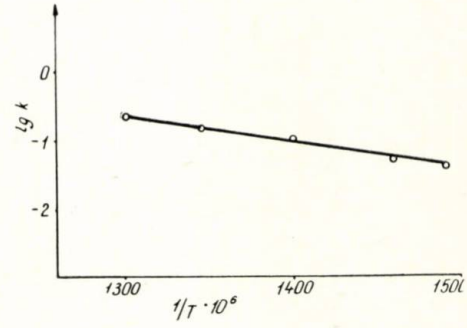


Fig. 5. Dependența logaritmului constantelor de viteză a reacției de oxidare a propenei la acroleină de temperatură.

adsorbție de benzen, se cifrează la 87 m^2/g. Catalizatorul a fost obținut prin precipitarea molibdatului de amoniu în soluție amoniacală cu azotat de bismut în soluție de acid azotic, în prezența silicagelului și cu adaos de acid fosforic. După evaporare și uscare, masa obținută s-a calcinat la 570°C timp de 16 ore și apoi s-a sortat după granulație.

Catalizatorul S_{31} a fost considerat ca primul catalizator cu perspective, S_{35} și S_{37} reprezentînd catalizatori cu aceeași compoziție, însă cu proprietăți ameliorate.

În procesul de oxidare, ca sursă de oxigen a fost folosit aerul. Raportul oxigen/propenă reprezintă un parametru deosebit de important, determinînd gradul de oxidare a hidrocarburii, stabilitatea catalizatorului cît și condițiile de securitate.

O cantitate prea mică de oxigen favorizează unele reacții de cracare cu depunere de carbon, dezactivînd catalizatorul, atît prin acoperirea suprafeței cît și prin reducerea lui.

Mărirea cantității de oxigen favorizează reacția de oxidare a propenei la oxid, bioxid de carbon și acizi. Prin depășirea unor limite, efectul favorizant al excesului de oxigen scade; scăzînd conversia propenei în acroleină, cantitatea de produse de oxidare nedorite crește.

Prezența vaporilor de apă în amestecul propenă-aer, care intră în reacție, are o influență pozitivă, micșorînd depunerile de carbon pe catalizator, favorizează desfășurarea reacției în condiții izoterme și modifică concentrațiile reactanților pentru evitarea limitelor explozive.

În tabela 1 sînt date cîteva exemple privind influența raporturilor dintre reactanți în legătură cu temperatura și timpul de contact asupra conversiei totale a propenei și conversiei propenei în acroleină, exprimată sub forma gramelor de acroleină rezultate dintr-un litru de propenă introdusă în reacție.

Timpul de contact realizat în reactorul catalitic, reprezintă un parametru important în procesul de oxidare. După cum reiese din tabela 1 și din figura 3 — în care este prezentată variația conversiei totale a propenei la 470°C *1*, 440°C *2* și variația conversiei propenei în acroleină la aceleași temperaturi în funcție de timpul de contact τ *3*, *4* —, mărind timpul de contact, conversiile cresc, fiind mai mari la temperatura de 470°C decît la 440°C. Timpii de contact superiori celor de 4,5 s nu au fost studiați în laborator. Din forma curbelor experimentale se poate observa că conversia totală a propenei la timpi de contact mai mari de 4 s crește mai puțin decît în intervalul anterior.

Pe baza rezultatelor obținute a fost posibilă calcularea ordinului aparent al reacției de oxidare a propenei la acroleină. Utilizînd ecuația dependenței constantei de viteză în funcție de timp și gradul de transformare pentru reacții de ordinul 1, au fost obținute valori apropiate ale constantei de viteză, ceea ce arată că reacția de oxidare a propenei la acroleină, în condițiile studiate, are ordinul aparent 1, raportată la propilenă.

În figura 4 este prezentată influența temperaturii asupra conversiei totale a propenei, conversiei propenei în acroleină și conversiei propenei în bioxid de carbon.

Transformarea propenei apare la temperaturi mai joase, fără a fi semnalată apariția acroleinei în produsele de reacție. În jurul temperaturii de 380°C se semnalează apariția acroleinei, cantitatea rezultată crescînd apoi continuu o dată cu creșterea temperaturii pînă la 490°C, după care urmează o scădere importantă. În condițiile studiate, conversia totală a propenei crește continuu o dată cu creșterea temperaturii, la 500°C atingîndu-se o conversie de 90%.

Reacția de oxidare totală a propenei la bioxid de carbon la temperaturi joase se manifestă în mică măsură. Cantitatea de propenă transformată în bioxid de carbon crește încet, o dată cu creșterea temperaturii, creștere care se accentuează peste 440°C, iar peste 470°C, devine foarte accentuată.

Dintre celelalte produse secundare rezultate din reacție, se menționează prezența oxidului de carbon, a acizilor organici și a acetaldehidei. La temperatura de 470°C, raportul acroleină/acizi (exprimați ca HCOOH) a fost 8/1, iar raportul acroleină/acetaldehidă de 6/1 — 10/1. Depășirea temperaturii de 480°C mărește cantitatea de acizi formați.

Din rezultatele obținute privind influența temperaturii asupra conversiei propenei s-au calculat constantele de viteză ale reacției de oxidare a propenei la

Tabela 1

Nr. experienței	Catalizator	Raportul în volume între reactanți			Temp., °C	Timp de contact, s	Conversia totală a C_3H_6	g acroleină/l propenă
		C_3H_6	aer	H_2O_y				
5	S_{31}	1	5,6	1,3	390	2,3	13,0	0,00
6	S_{31}	1	7,4	1,8	390	2,7	33,3	0,13
7	S_{31}	1	9,0	2,0	390	2,7	41,0	0,16
9	S_{31}	1	13,5	3,5	330	2,9	33,3	0,00
8	S_{31}	1	13,5	3,5	390	2,8	47,8	0,48
31	S_{35}	1	11,2	2,0	460	2,9	63,3	0,59
27	S_{35}	1	13,0	2,1	440	5,4	80,0	0,94
42	S_{37}	1	8,0	2,1	440	4,1	52,0	0,51
36	S_{37}	1	13,5	2,1	440	4,1	73,1	0,97
38	S_{37}	1	13,0	2,1	475	4,4	80,2	1,17
39	S_{37}	1	13,0	2,1	490	4,4	88,4	1,30
40	S_{37}	1	15,0	2,8	490	4,0	85,3	1,09

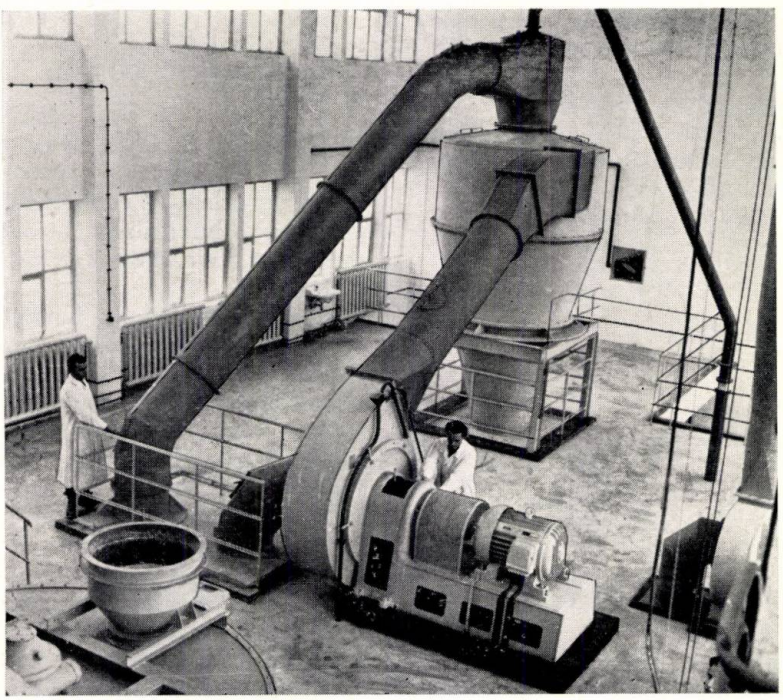
acroleină, la diferite temperaturi. Transpunînd rezultatele în coordonatele log $k = f(1/T)$, s-a obținut graficul din figura 5.

Din panta dreptei s-a calculat valoarea energiei aparente de activare cifrată la 17 400 cal/mol.

Din datele experimentale descrise se confirmă faptul că se poate utiliza catalizatorul Bi-Mo-P-SiO_2 atît la fabricarea acroleinei cît și a acrilonitrilului, plecînd de la aceeași materie primă, propena. Rezultă că una dintre funcțiile principale ale catalizatorului, comune ambelor procese oxidative ale propenei, este activarea disociativă a oxigenului.

Bibliografie

1. Machell, G. În: Ind. Chem nr. 36, noiemb. 1960, p. 429.
2. *** Ullmanns Enzyklopädie der Technischer Chemie, **3**, 1956, p. 72.
3. *** Ullmanns Enzyklopädie der Technischer Chemie, **3**, 1956, p. 73.
4. Zimakov, P. V. și Pokrovskij, V. A. În: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **63**, 1948, p. 143; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 1 717.
5. Watson, F. G. În: Chem. Metallurg, Eng., **54**, 1947, p. 107.
6. *** Brevet suedez, 101032 și 101145, 1938. Brevet american 2245582, 1938 și 2246037, 1940.
7. *** Brevet american 2383711, 1945, Chem. Abstr., **40**, 1946, p. 349.
8. Mayer, R. În: Chem. Eng. News, nr. 38, 1950, p. 1 908.
9. *** În: Chim. Ind. **87**, nr. 6, 1962, p. 765 Rev. Prod. Chim., nr. 1 926, apr. 1962, p. 199.
10. *** Brevet american 2451485, 1948; Chem. Abstr., **43**, 1949, p. 2 222. Brevet american 2486842, 1949; Chem. Abstr., **44**, 1950, p. 2 012.
11. *** Brevet american 2 848 475, 1958; Chem. Abstr., **52**, 1958, p. 20 781.
12. *** Brevet danez 69025, 1951; Chem. Abstr., **56**, 1952, p. 9 584.
13. *** Brevet englez 658179, 1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 4 562.
14. *** Brevet american 2879300, 1959; Ref. Zhuw. Khim., 8L **57**, 1961.
15. *** Brevet englez 727318, 1956.
16. *** Brevet englez 655210, 1951; Chem. Abstr., **46**, 1952, p. 6 667.
17. *** Brevet american 2670380, 1954; Ref. Zhuw. Khim., 1950, p. 8 230.
18. *** Brevet japonez 7 511, 1958; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 2 333.
19. *** Brevet japonez 7513, 1958; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 2 333.
20. Gorohovatski, Ia. B., Rubanik, M. Ia. și Popova, E. N. În: Kinetika i kataliz., nr. 3, 1962, p. 133.
    Belousov, V. M., Gorohovatski, Ia. și Rubanik, M. Ia. În: Kinetika i kataliz., nr. 3, 1962, p. 221.
    Popova, N. I., Vermel, E. E. și Milman F. A. În: Kinetika i kataliz., nr. 3, 1962, p. 241.
    Polkovnikova, A. G., Krujalov, B. D., Satalova, A. N. și Teitina, L. L. În: Kinetika i kataliz., nr. 3, 1962, p. 252.
    Kaliberdo, L. M., Pilosian, V. A. și Popova, I. I. În: Kinetika i kataliz., nr. 3, 1962, p. 237.
21. *** Brevet american 2648638, 1953; Chem. Zeuth., 1955, p. 9 441.
22. *** Brevet american 2662921, 1953; Ref. Zhur. Khim., 1955, p. 15 027.
23. *** Brevet englez 864666, 1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 1 349.
    Moldavski, B. L. și Kernos, Iu. D. În: J. Prikl. Him. **33**, 1960, p. 2 593.
24. *** Brevet englez 864666, 1961; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 1 349.
25. *** Brevet englez 873712, 1962; Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 1 349.
26. *** Brevet olandez 106 994, 1963; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 7 641.
    Brevet francez 1316876, 1962; Chem. Abstr., **59**, 1963, p. 2 651.
27. *** Brevet olandez 101366, 1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 11 691.
28. *** Brevet francez 1380884, 1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 13 048.
29. *** Brevet englez 839808, 1960; Chem. Abstr., **55**, 1961, p. 8 293.
30. Watch, F., Colluham, I. Z., Milberger, E. C. și Foreman, R. W., Referat la Congresul de cataliză. Paris, Secția 3, 1961, p. 138.
    Margolis, L. Ia., Enicheev, E. H., Isaev, O. V. și Kușperov, M. Ia. În: Kinetika i kataliz., nr. 3, 1962, p. 181.
31. *** Brevet francez 1369893, 1964; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 6 396.
    Brevet englez 821999, 1959; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 5 468.
    Brevet francez 1375538, 1962; Chem. Abstr., **62**, 1965, p. 6 396.
    Brevet belgian 568481, 1959.
    Brevet american 2941077, 1961; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 5 470.
    Brevet american 2904580, 1961; Chem. Abstr., **54**, 1960, p. 19 487.
    Brevet american 3186955, 1965; Chem. Abstr., **63**, 1966, p. 9 824.
32. Isaev, O. V. și Margolis, L. Ia., Naucinîie osnovî podbora i proizvodstva katalizatorov. Novosibirsk, 1964, p. 210.
    Rubanik, M. Ia., Haliavebko, M. K., Gerșigorina, A. V. și Lazukin, V. I. În: Kinetika i kataliz., nr. 5, 1964, p. 644.
    Popovski, V. V. și Boreskov, G. K. În: Problemî kinetik i kataliz, nr. 10, 1960, p. 67.
    Boreskov, G. K. și Popovski, V. V. În: Kinetika i kataliz. nr. 2, 1961, p. 657.
33. Adams, C. R. și Jennings, T. Y. În: J. of catalysis, nr. 2, 1963, p. 63.
    Gelbstein, A. I., Stroeva, S. S., Kulkova, N. V., Bakși, Iu. M., Lapidus, V. L., Vasileva, I. B. și Sevastianov, N. G. În: Neftehimiia, **4**, nr. 6, 1964, p. 906.
    Gelbștein, A. I., Stroeva, S. S., Kulkova, N. V., Bakși-Iu. M. și Lapidus, V. I. În: Neftehimiia, **5**, nr. 1, 1965, p. 117.
    Gelbștein, A. I. M., Bakși, Iu. M., Stroeva, S. S., Kulkova, N. V., Lapidus, V. L. și Sadovski, A. S. În: Kinetika i kataliz., nr. 6, 1965, p. 1 025.
    Kolcin, I. K., Babkov, S. S. și Margolis, L. Ia. În: Neftehimiia nr. 4, 1964, p. 301.
    Kolcin, I. K., Galperin, E. L., Babkov, S. S. și Margolis, L. Ia. În: Neftehimiia nr. 5, 1965, p. 111.
    Kolcin, I. K., Galperin, E. L., Babkov, S. S. și Margolis, L. Ia. În: Kinetika i kataliz., nr. 5, 1965, p. 878.
    Shin-Min-Lee. În: Hua Hsueh 1–2m, 1965, p. 1; Chem. Abstr., **63**, 1965, p. 8 164.
34. Șerban, S. și Goidea, D. În: Rev. Chim., **16**, nr. 11–12, 1965, p. 537.



Uzinele „9 Mai"-București. Secția de condiționare a insecticidelor.

M. Constantinescu

REFORMAREA METANULUI CU ABUR

Obținerea gazului de sinteză pentru fabricarea amoniacului sau a metanolului prin reformarea metanului cu abur este cunoscută la noi în țară din anul 1936, cînd s-a construit la Tîrnăveni prima instalație industrială pe bază de gaz metan din Europa. Procedeul sub presiune este folosit și în prezent la noile instalații construite sau în curs de construcție la Combinatele chimice din Turnu Măgurele, Tîrgu Mureș, Craiova.

Reacția gazului metan cu aburul creează posibilitatea obținerii gazului de sinteză ($H_2 + CO$) în raportul necesar sintezei. Reacția uzuală produce un amestec de gaze cu raportul H_2/CO peste 3; pentru a se obține un gaz de sinteză cu raportul H_2/CO scăzut, se mărește concentrația CO prin adăugarea de CO_2 la reactanții care intră în zona de reacție.

Industrial, reformarea metanului cu abur se realizează în două trepte:

— în prima treaptă se realizează reacția dintre metan și vaporii de apă într-un cuptor tubular de reformare încălzit exterior;

— în treapta a doua se efectuează reformarea secundară cu aer, azotul din aer fiind necesar raportului de $H_2/N_2 = 3/1$ pentru sinteza amoniacului.

1. Considerații în legătură cu termodinamica reacțiilor care au loc la reformarea metanului cu abur

La instalațiile de reformare a CH_4 cu vapori de apă, factorii care influențează viteza și echilibrul reacției sînt: raportul dintre abur și metan; temperatura; presiunea; catalizatorul utilizat.

Reacția generală (1) dintre metan și abur cu formare de H_2 și CO este:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows 3H_2 + CO; \quad \Delta H = +49{,}3 \text{ kcal}$$

$$K_1 = \frac{[CO]\cdot[H_2]^3}{[CH_4]\cdot[H_2O]} \qquad (1)$$

Tabela 1

Nr. reacției	Reacția	$\Delta H°298$, kcal	$\Delta G°298$, kcal	lg$K$
1	$CH_4 + H_2O \rightleftarrows 3H_2 + CO$	+49,27	+33,96	—24,90
2	$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows 4H_2 + CO_2$	+39,43	+27,15	—19,90
3	$1/2CH_4 + 1/2CO_2 \rightleftarrows CO + H_2$	+29,55	+20,39	—14,98
4	$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2$	— 9,83	— 6,80	+ 5,14
5	$CO \rightleftarrows 1/2CO_2 + 1/2C$	—20,61	—14,32	+10,50
6	$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$	+17,89	+12,14	— 8,90
7	$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$	+31,38	+21,82	—16,00

Concomitent au loc și reacțiile (2), (3), dintre CH_4 și vaporii de apă, cu formare de H_2 și CO_2, dintre CH_4 și CO_2, reacția (4) a gazului de apă și reacțiile de formare a negrului de fum (5), (6), (7):

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows 4H_2 + CO_2; \quad \Delta H = +39{,}43 \text{ kcal} \qquad (2)$$

$$K_2 = \frac{[H_2]^4\cdot[CO_2]}{[CH_4]\cdot[H_2O]^2}$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2; \quad \Delta H = +59{,}1 \text{ kcal} \qquad (3)$$

$$K_3 = \frac{[H_2]^2\cdot[CO]^2}{[CH_4]\cdot[CO_2]}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2; \quad \Delta H = -9{,}83 \text{ kcal} \qquad (4)$$

$$K_4 = \frac{[CO_2]\cdot[H_2]}{[CO]\cdot[H_2O]}$$

$$2CO \rightleftarrows CO_2 + C; \quad \Delta H = -41{,}2 \text{ kcal} \qquad (5)$$

$$K_5 = \frac{[CO_2]}{[CO]^2}$$

$$CH_4 \rightleftarrows 2H_2 + C; \quad \Delta H = +17{,}9 \text{ kcal} \qquad (6)$$

$$K_6 = \frac{[H_2]^2}{[CH_4]}$$

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2; \quad \Delta H = +31{,}4 \text{ kcal} \qquad (7)$$

$$K_7 = \frac{[H_2O]}{[CO]\cdot[H_2]}$$

Se consideră că compușii care formează gazul de sinteză sînt în echilibru, în condițiile reacției gazului de apă la temperaturile la care se produce gazul de sinteză.

De aici rezultă că aburul, bioxidul de carbon și temperatura de reacție determină concentrația oxidului de carbon în gazul de sinteză. Temperatura înaltă, consecință a reacției exoterme, și conținutul scăzut în abur favorizează formarea unui gaz, cu conținut mare de oxid de carbon, indiferent de concentrația bioxidului de carbon în amestecul de reacție.

Din combinarea reacțiilor (4), (5), (6), în diferite moduri, se obțin ecuațiile generale dintre CH_4 și abur (1) și (2), iar din combinarea reacțiilor (5) și (6) rezultă ecuația generală (3) dintre CH_4 și CO_2.

Principalele date termodinamice la starea-standard ale reacțiilor care au loc la reformarea metanului cu vapori de apă raportate la 1 atom carbon în reacție sînt date în tabela 1.

Tabela 2

Nr. reacției	Reacția	Energia liberă la temperaturile, °K								
		298	473	673	873	1 073	1 273	1 473	1 673	1 873
1	$CH_4+H_2O \rightleftarrows 3H_2+CO$	+ 33,9	+ 24,0	+ 13,5	—3,2	— 11,7	— 22,9	— 33,8	— 45,2	— 66,1
2	$CH_4+2H_2O \rightleftarrows 4H_2+CO_2$	+ 27,1	+ 19,1	+ 9,5	—0,5	— 11,2	— 21,8	— 32,6	— 42,9	— 53,7
3	$1/2\,CH_4+1/2\,CO_2 \rightleftarrows \rightleftarrows CO+H_2$	+ 20,4	+ 14,0	+ 6,3	+1,0	— 5,4	— 12,0	— 18,6	— 24,0	— 30,7
4	$CO+H_2O \rightleftarrows H_2+CO_2$	— 6,8	— 4,7	— 3,0	—0,5	— 1,6	+ 1,1	+ 2,7	+ 4,6	+ 5,2
5	$CO \rightleftarrows 1/2\,CO_2+1/2\,C$	— 14,3	— 11,0	— 6,6	—1,8	+ 1,7	+ 6,4	+ 10,7	+ 15,4	+ 18,9
6	$CH_4 \rightleftarrows C+2H_2$	+ 12,1	+ 8,1	+ 3,4	—1,6	— 6,4	— 11,2	— 15,8	— 19,1	— 23,6
7	$C+H_2O \rightleftarrows CO+H_2$	+ 21,8	+ 16,6	+ 10,1	+3,0	— 3,0	— 11,7	— 18,7	— 26,1	— 32,5

Variația energiei libere cu temperatura, în intervalul 298—1 873°K, la presiunea de 1 at, pentru reacțiile (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) de reformare a metanului cu adur în kcal la 1 atom carbon în reacție sînt date în tabela 2.

Din analiza energiei libere pentru reacțiile (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) de conversie a metanului cu abur se constată că între 873 și 1 673°K reacțiile (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) pot avea loc din punct de vedere termodinamic, din care reacțiile metanului cu abur, cu CO_2, de disociere a metanului pot avea loc numai cu aport de căldură din afară.

Echilibrul gazelor rezultate la reformarea CH_4 cu vapori de apă a fost studiat de Reitmeier, Mayland, Katobasvili A. G. Leibuds etc., în funcție de raportul H_2O/CH_4, temperatură și presiune.

a) Influența raportului metan/abur asupra echilibrului reacțiilor de la reformarea metanului cu abur

Din analiza echilibrului reacțiilor (1), (2), (3) și (4) rezultă că:

— reacțiile (1) și (2) dintre metan și abur sînt favorizate de creșterea excesului de abur, care deplasează echilidrul spre formarea de H_2, CO și CO_2;

— reacția (4) dintre CO și abur este favorizată de creșterea excesului de abur, care deplasează echilibrul spre formarea de H_2 și CO_2;

— reacția (3) dintre CH_4 și CO_2 este favorizată de excesul de CO_2 care deplasează echilibrul spre formarea de H_2 și CO;

— reacțiile (5), (6) și (7) prin creșterea conținutului de CO_2, H_2O, H_2 au echilibrul deplasat spre stînga, împiedicînd formarea de carbon.

Pentru a analiza posibilitatea formării și a depunerii negrului de fum în condițiile presiunii atmosferice și ale excesului de abur, trebuie analizată variația energiei libere cu excesul de abur, la presiune atmosferică și temperatură constantă, pentru una dintre reacțiile (5), (6), (7).

Din analiza variației energiei libere pentru reacția (5) rezultă:

— energia liberă, la presiune atmosferică și fără exces de abur, este negativă și crește cu temperatura, astfel că la circa 800°C devine pozitivă. Rezultă că, în aceste condiții, posibilitatea de formare a negrului de fum scade cu creșterea temperaturii, și pentru ca reacția să decurgă peste 800°C trebuie aport de căldură din afară;

— energia liberă la temperatură constantă și presiune atmosferică, peste 927°K, este pozitivă și crește cu raportul H_2O/CH_4, deci excesul de abur împiedică sau micșorează depunerea de negru de fum;

— energia liberă la presiunea atmosferică și cu exces de abur constant, crește cu temperatura, fapt care împiedică sau micșorează depunerea de negru de fum.

Mărirea excesului de abur reduce metanul nereacționat.

În figura 2 se arată variația cantității de CH_4 în gazul umed la echilibru în funcție de excesul de abur la presiune și temperatură constantă.

Conținutul de (H_2 + CO) în gazul umed la echilibru variază cu excesul de abur, conform diagramei din figura 3.

În concluzie, excesul de abur mărește gradul de reformare al metanului, micșorează conținutul de metan rezidual și împiedică formarea negrului de fum.

În practică este utilizat un raport molar de abur față de carbon de 2—6, raport care crește cu creșterea presiunii.

b) Influența temperaturii asupra echilibrului reacțiilor de la reformarea metanului cu abur

Influența temperaturii asupra echilibrului reacțiilor care au loc la conversia metanului cu vapori de apă este importantă. Din variația energiei libere cu temperatura pentru reacțiile (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) se constată:

— posibilitatea ca reacțiile (1), (2), (3) de reformare a metanului cu vapori de apă să aibă loc crește cu temperatura, ca urmare a faptului că energia liberă de formare pentru aceste reacții scade cu temperatura. Pentru ca aceste reacții să aibă loc, trebuie aport de căldură din afară;

— reacția de conversie a CO cu abur, are energia liberă în creștere cu temperatura, peste 1 000°C devine pozitivă și, ca urmare, peste această temperatură reacția poate avea loc cu aport de căldură din afară. Creșterea temperaturii deplasează echilibrul reacției spre stînga:

— pentru reacțiile (6) și (7) energia liberă de formare este pozitivă și scade cu creșterea temperaturii, devenind negativă la circa 600°C. Posibilitatea ca reacția (6) de disociere a metanului să aibă loc cu depunerea de carbon crește cu temperatura, în timp

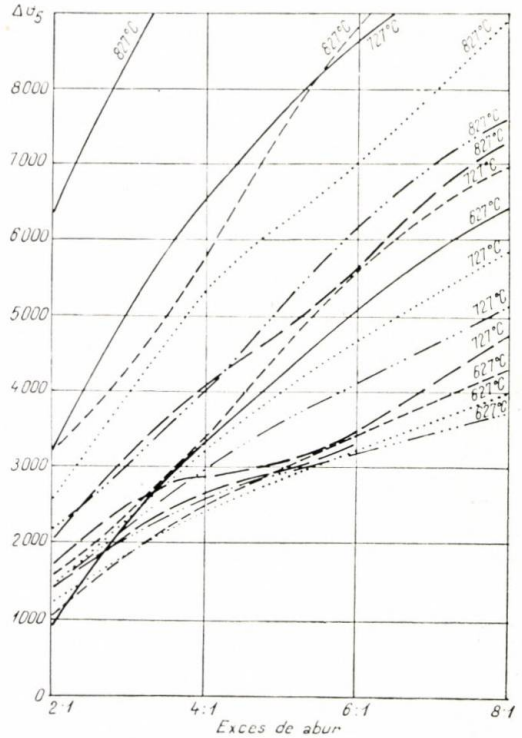


Fig. 1. Variația energiei libere pentru reacția (5) cu raportul H_2O/CH_4 la diferite temperaturi (627, 727 și 827°C) și presiune:

——— 1 atm; — — — 5 atm; · · · · 10 atm; — · · · — · · · — 20 atm; - - - - 30 atm.

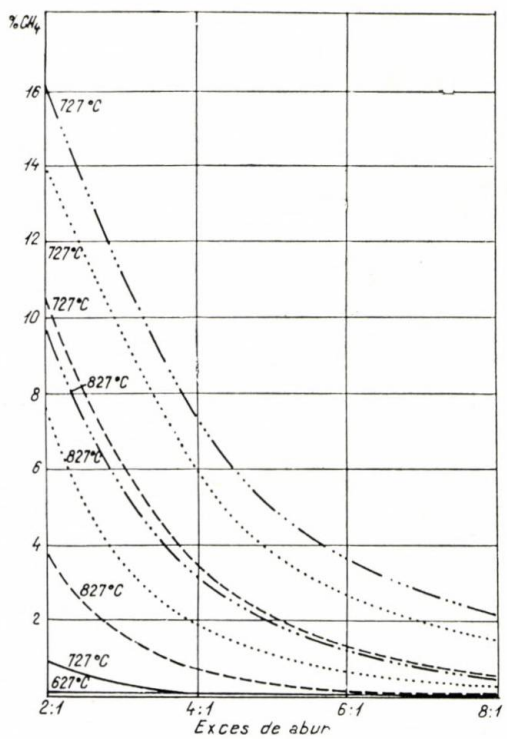


Fig. 2. Variația CH_4 rezidual în gazul umed la echilibru cu excesul de abur la temperatură constantă (727 și 827°C) și la diferite presiuni:

——— 1 atm; — — — 10 atm; · · · · 20 atm; — · — · — · — 30 atm.

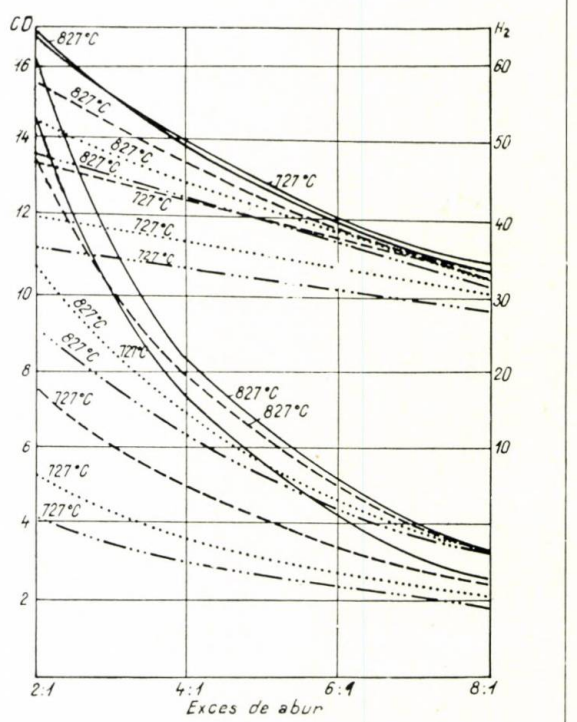


Fig. 3. Variația H_2 și CO în gazul umed la echilibru cu excesul de abur la diferite temperaturi (727 și 827°C) și presiuni:

——— 1 atm; — — — 10 atm; · · · · 20 atm; — · — · — · — 30 atm.

ce crește și posibilitatea de reacție dintre carbon și abur.

Variația efectului termic pentru reacțiile (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) este dată în tabela 3.

Pentru reacțiile (1), (2), (3), (4) și (6), care au loc cu absorbție de căldură, creșterea temperaturii deplasează echilibrul reacției spre dreapta, spre formarea de CO, H_2, CO_2. Pentru reacțiile (4) și (5) care au loc cu degajare de căldură, creșterea temperaturii deplasează echilibrul reacției spre stînga.

Din figura 5 se observă că metanul nereacționat scade cu creșterea temperaturii.

Valorile diferitelor constante de echilibru la temperaturile specificate pentru reacțiile (1), (2), (3), (4), (5), (6) sînt date în tabela 4.

Din variația constantelor de echilibru cu temperatura se observă că pentru reacțiile (1), (2), (3), (6) care au loc cu aport de căldură din afară, constantele de echilibru cresc cu creșterea temperaturii, deplasează echilibrul spre dreapta cu formare de H_2 și CO și micșorare de metan rezidual.

Pentru reacțiile (4) și (5) care au loc cu degajare de căldură constantele de echilibru scad cu creșterea temperaturii și deplasează echilibrul spre stînga.

În concluzie, creșterea temperaturii micșorează metanul rezidual favorizînd o reformare mai completă a metanului cu abur, însă duce la creșterea consumului de combustibil și la creșterea grosimii tuburilor metalice a căror viață o scurtează. În același timp creșterea temperaturii mărește și viteza de reacție.

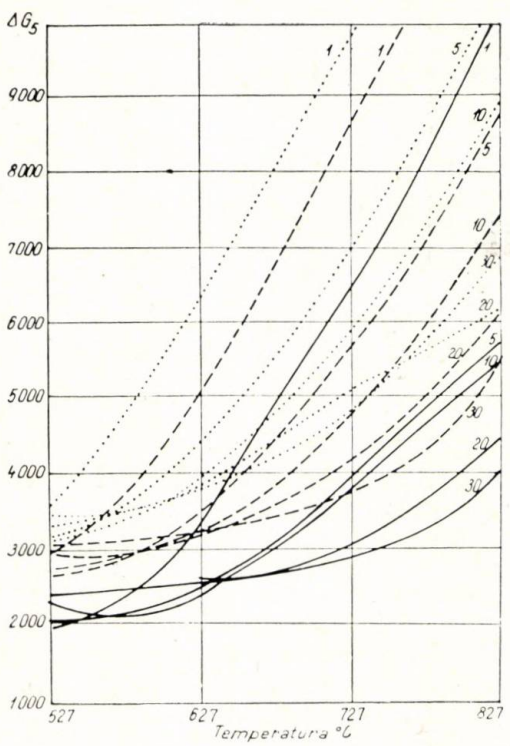


Fig. 4. Variația energiei libere pentru reacția (6) cu temperatura la diferite presiuni (1, 5, 10, 20 și 30 atm) și la diferite rapoarte H_2O/CH_4:
——— 4:1; — — — 6:1; ···· 8:1.

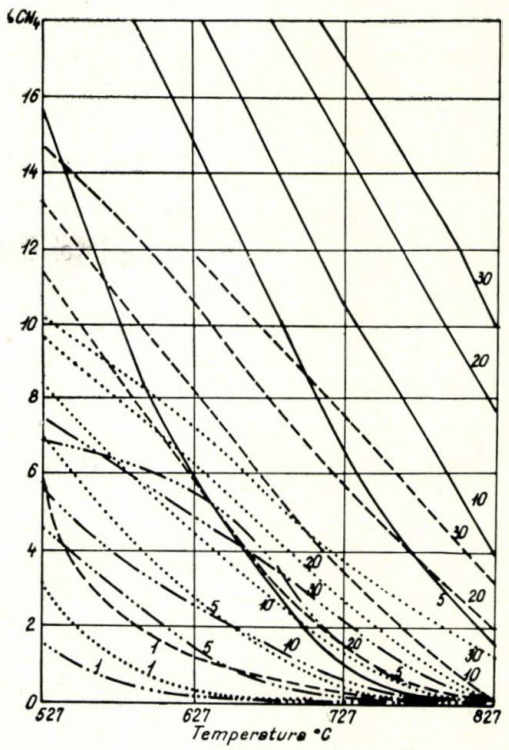


Fig. 5. Variația CH_4 rezidual în gaz la echilibru cu temperatura la diferite presiuni (1, 5, 10, 20 și 30 atm) și pentru diferite rapoarte H_2O/CH_4:
——— 2:1; — — — 4:1; ···· 6:1; —·—·— 8:1.

c) Influența presiunii asupra echilibrului reacțiilor de la conversia metanului cu abur

Reacțiile (1) și (2) de conversie a metanului cu abur, reacția (3) dintre metan și CO_2, reacția (6) de disociere a metanului și reacția (7) dintre carbon și vapori, au loc cu mărire de volum și, ca urmare, prin creșterea presiunii, echilibrul se deplasează spre stînga, ducînd la creșterea metanului rezidual în gaze.

Reacția (4) de conversie a CO cu abur are loc fără variații de volum, ca urmare presiunea nu influențează echilibrul reacției.

Tabela 3

Nr. reacției	Reacția	Efectul termic la temperaturile, °K								
		298	473	673	873	1 073	1 273	1 473	1 673	1 873
1	$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$	+49,3	+50,9	+52,6	+53,5	+54,1	+54,4	+54,35	+54,2	+53,95
2	$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2$	+39,4	+41,5	+43,3	+44,9	+46,0	+46,7	+47,1	+47,3	+47,6
3	$1/2\ CH + 1/2\ CO_2 \rightleftarrows \rightleftarrows CO + H_2$	+29,55	+29,75	+30,8	+31,0	+31,0	+30,8	+30,8	+30,6	+30,3
4	$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$	— 9,85	— 9,6	— 9,05	— 8,45	— 8,05	— 7,75	— 7,25	— 7,0	— 6,6
5	$CO \rightleftarrows 1/2\ CO_2 + 1/2\ C$	—20,6	—20,75	—20,7	—20,4	—20,3	—20,1	—19,8	—19,55	—19,2
6	$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$	+17,9	+19,2	+20,3	+21,1	+21,6	+21,9	+22,05	+22,1	+22,15
7	$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$	+31,4	+31,9	+32,3	+32,4	+32,5	+32,5	+32,3	+32,1	+31,8

Tabela 4

Temperatura, °C	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7
427	$2{,}660.10^{-4}$	$2{,}402.10^{-3}$	$2{,}945.10^{-5}$	9,031	$3{,}773.10^{3}$	0,111	$2{,}699.10^{-4}$
482	$4{,}338.10^{-3}$	$2{,}434.10^{-2}$	$7{,}732.10^{-2}$	5,610	$4{,}246.10^{2}$	0,3283	$9{,}895.10^{-3}$
538	$4{,}900.10^{-2}$	0,1837	$1{,}307.10^{-2}$	3,749	$0{,}6473.10^{2}$	0,8461	$1{,}12.10^{-2}$
593	0,499	1,087	0,1545	3,653	$0{,}1261.10^{2}$	1,984	0,1287
649	2,678	5,265	1,362	1,966	3,002	4,090	0,2473
704	$0{,}1426.10^{2}$	$0{,}2156.10^{2}$	9,429	1,512	0,8428	7,947	0,992
760	$0{,}6343.10^{2}$	$0{,}7624.10^{2}$	$0{,}5277.10^{2}$	1,202	0,2727	14,39	2,29
816	$2{,}425.10^{2}$	$2{,}380.10^{2}$	$2{,}471.10^{2}$	0,9813	$9{,}934.10^{-2}$	24,55	11,58
871	$8{,}166.10^{2}$	$6{,}690.10^{2}$	$9{,}968.10^{2}$	0,8192	$4{,}001.10^{-2}$	39,88	24,32
927	$2{,}465.10^{3}$	$1{,}718.10^{3}$	$3{,}536.10^{3}$	0,6970	$1{,}756.10^{-2}$	62,09	57,09
982	$6{,}754.10^{3}$	$4{,}077.10^{3}$	$1{,}119.10^{4}$	0,6036	$8{,}328.10^{-3}$	93,18	79,926

Reacția (5) de reducere a CO la C și CO_2 are loc cu micșorare de volum. Creșterea presiunii deplasează echilibrul spre formarea de carbon. Influența negativă a creșterii presiunii se micșorează prin creșterea temperaturii și a excesului de abur.

K a t o b a s v i l i și B r u n — T e h o r v i au calculat compoziția amestecului gazos la echilibru pentru sistemul $CH_4/H_2O = 1:2$ la $1:8$, la temperaturi cuprinse între 527 și 827°C și presiuni cuprinse între 1 și 30 at.

Rezultatele sînt date sub formă de grafice pentru temperaturile 627, 727 și 827°C și raporturile $H_2O/CH_4 = 2:1$, $4:1$, $6:1$ și $8:1$, în care se arată variația compoziției gazelor la echilibru în funcție de presiune.

Din analiza graficelor rezultă:

— cu creșterea presiunii metanul rezidual crește, cantitatea de H_2 și CO scade, cînd se mențin constante excesul de abur și temperatura;

— metanul rezidual scade, iar H_2 crește cu creșterea excesului de abur la presiune și temperatură constantă;

— metanul rezidual scade, iar hidrogenul crește cu creșterea temperaturii, la presiune constantă și raport molar H_2O/CH_4 constant sau în creștere.

Pentru a analiza posibilitatea formării și depunerii negrului de fum în condiții de presiuni ridicate și exces de vapori de apă, se analizează variația energiei libere pentru reacția (5) în aceste condiții.

Din analiza variației energiei libere pentru reacția (5) rezultă:

— Energia liberă de formare la exces constant de abur și temperatură constantă este pozitivă și scade cu creșterea presiunii fără a deveni negativă (la temperaturi cuprinse între 527 și 827°C și exces de abur între $2:1$ și $8:1$). Creșterea presiunii favorizează formarea negrului de fum însă cu aport de căldură.

— La presiuni constante de 5, 10, 20, 30 at și temperatură constantă, energia liberă crește cu creșterea excesului de abur, ceea ce duce la împiedicarea depunerii negrului de fum.

— La presiune și exces de abur constant energia liberă de formare crește cu creșterea temperaturii micșorînd posibilitatea depunerii negrului de fum.

Folosind catalizatori activi pentru reacțiile (1), (2), (3), (4) se poate împiedica formarea negrului de fum. Prin scăedrea temperaturii cele mai multe compoziții de H_2O/CH_4 ar depune cărbune dacă echilibrul s-ar stabili la aceste temperaturi. Nu se depune cărbune deoarece reacțiile care produc carbon se desfășoară atît de lent încît nu se apropie de echilibru, deoarece viteza de reacție este prea mică.

Reformarea CH_4 cu abur sub presiune se efectuează în tuburi umplute cu catalizator de nichel, dispuse vertical, într-un cuptor dreptunghiular. Tuburile, cu un diametru de 150—200 mm și o lungime de 6—9 m, sînt confecționate din aliaje de tipul Incoloy, tuburi ce pot fi trase sau tuburi din crom-nichel 26—20 mm, care pot fi turnate prin centrifugare.

La reformarea metanului cu abur sub presiune, pentru a menține un conținut mic de metan în gazul rezidual se folosesc o temperatură ridicată și exces mare de abur. Cu creșterea presiunii crește și posibilitatea depunerii de carbon care este împiedicată tot prin folosirea excesului de abur.

Cu toate aceste dezavantaje conversia metanului cu abur sub presiune cîștigă teren pentru că are următoarele avantaje economice principale:

1. Se reduce consumul de energie pentru comprimarea gazelor de sinteză. În cele mai multe cazuri metanul (gazul natural) este accesibil la presiuni ridicate.

2. Determină micșorarea dimensiunilor utilajelor și a compresoarelor, eliminarea gazometrelor, ceea ce duce la o reducere generală de cheltuieli de investiții.

3. Îmbunătățește bilanțul termic pentru că există posibilitatea condensării aburului la presiuni și temperaturi ridicate, care permite utilizarea căldurii recuperate din gazul produs.

Gazul cracat I după prima treaptă de reformare a CH_4 cu abur, mai conține 6—9% metan rezidual. Acesta se îndepărtează în treapta a II-a de conversie cu aer, azotul din aer fiind necesar obținerii raportului de $H_2/N_2 = 3/1$ pentru sinteza amoniacului, iar oxigenul pentru arderea unei părți din metanul rezidual.

Restul din metanul rezidual este convertit în H_2 și CO pe catalizatori de nichel conform reacției:

$$CH_4 + 2O_2 \rightleftarrows CO_2 + 2H_2O$$

care dă căldura necesară pentru ca să aibă loc și reacțiile (1), (3), (4) endotermice și care produc H_2 și CO.

Prin aceasta se realizează scăderea CH_4 în gazul rezidual de la 9 la 0,2% CH_4 la temperatura de circa 950°C.

d) Catalizatorii utilizați pentru conversia metanului cu abur și mecanismul reacției

Viteza de reacție dintre CH_4 și abur este accelerată de catalizatorul de nichel. K. Peters a relevat că reacția metan-abur decurge în circa 0,05 s și că viteza de reacție este strîns legată de fluxul de căldură, care traversează pereții reactorului. El a propus un mecanism pe bază de radicali, considerînd ca bază inițială o scindare a CH_4 în radicali și hidrogen în contact cu catalizatorul. Metanul reacționează cu atomii de hidrogen adsorbiți la suprafața nichelului. Activitatea catalizatorului se manifestă prin dehidrogenarea CH_4, care trebuie să ajungă foarte rapid pînă la radicalul metin CH⁝, care este mai stabil decît radicalii metilici și metilenici intermeidari. Nu trebuie să aibă loc o dehidrogenare ulterioară, deoarece se formează carbon elementar. Mecanismul propus de K. Peters este următorul:

$$CH_4 \rightarrow CH\vdots + 3H \text{ (în trei stadii)}$$

$$H_2O \rightarrow OH + H^{\cdot}$$

$$CH\vdots + H_2O \rightarrow CO + 3H^{\cdot}$$

$$CO + OH^{\cdot} \rightarrow CO_2 + H^{\cdot}$$

$$2H^{\cdot} \rightarrow H_2$$

După Peters, cantitatea de apă care reacționează cu CH_4 este în funcție de timpul de contact al gazului cu catalizatorul. Pe baza observațiilor experimentale el a găsit că la un timp de contact de 0,02 s la reacția globală participă doi moli de metan cu trei moli de apă. La un timp de contact mai mare, 0,165 s, la reacție participă un mol de H_2O pentru un mol CH_4.

Viteza de reacție crește cu temperatura, însă la o variație de 70°C creșterea este abia perceptibilă. Peters arată că creșterea vitezei de reacție se datorește catalizatorului de nichel la suprafața căruia are loc reacția.

Catalizatorul folosit pentru conversia CH_4 cu abur este, de obicei, catalizatorul de nichel pe suport de Al_2O_3, îmbogățit cu MgO sau Cr_2O_3 și se prepară sub formă de bile sau inele Raschig.

Catalizatorii cei mai cunoscuți conțin între 20 și 30% nichel și sînt activi și rezistenți la temperaturi de pînă la 1 350°C. Catalizatorii fabricați de către Chemetron Corp. C. 19 și C. 29 au o temperatură de fuziune cuprinsă între 1 000 și 1 050°C, iar produsul C. 56 mai recent este la fel de activ, nu se topește, dar se contractă prin încălzire la 1 350°C.

Catalizatorii C II foarte activi conțin pînă la 27% nichel.

Catalizatorul produs de firma britanică Imperial Chemical Industries cu marca 46—1 este foarte activ, permite conversia CH_4 la presiuni ridicate cu o cantitate mică de abur, fără depunere de carbon pe catalizator în timpul exploatării.

Catalizatorii firmei BASF, marca 245 și BZ, sînt foarte activi, însă numai între limite de temperaturi cuprinse între 650 și 850°C.

Catalizatorii pentru reformarea metanului cu abur sînt foarte sensibili la otrăvire cu sulf. Sulful organic sau H_2S reacționează cu catalizatorul formînd sulfură

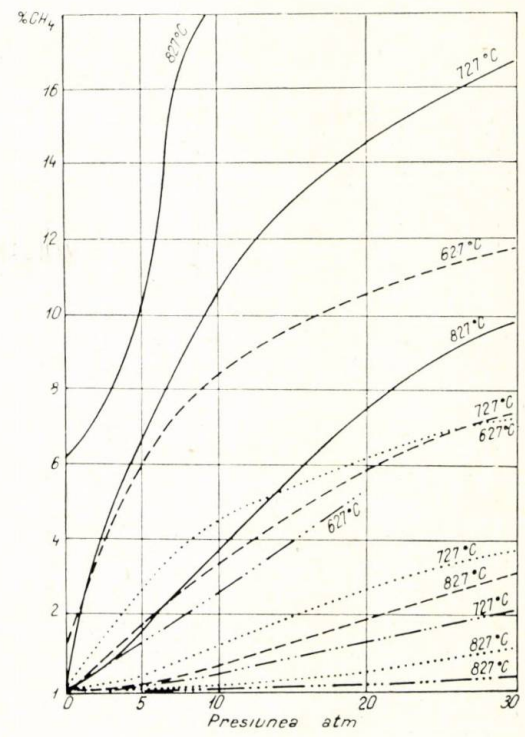


Fig. 6. Variația CH_4 rezidual în gaz la echilibru cu presiunea la diferite temperaturi (627, 727 și 827°C) și pentru diferite rapoarte H_2O/CH_4:

——— 2:1; — — — 4:1; · · · · 6:1; — · · · — — · · · — 8:1.

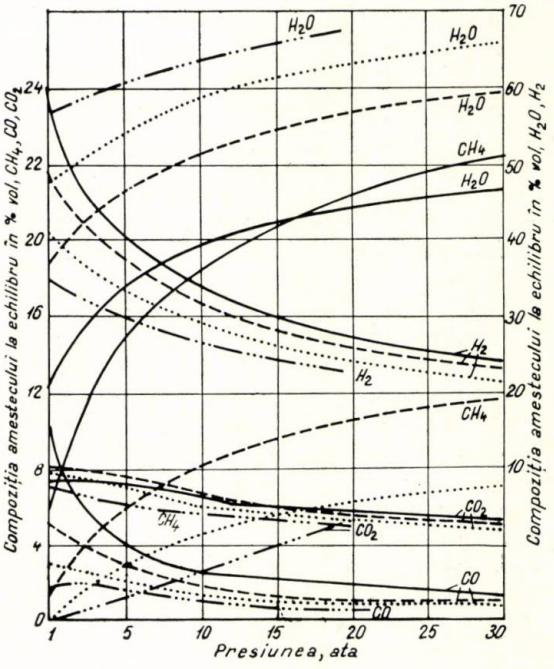


Fig. 7. Variația compoziției gazului umed la echilibru cu presiunea la temperatura de 627°C și la diferite rapoarte H_2O/CH_4:

——— 2:1; — — — 4:1; · · · · 6:1; — · · · — · · · — 8:1.

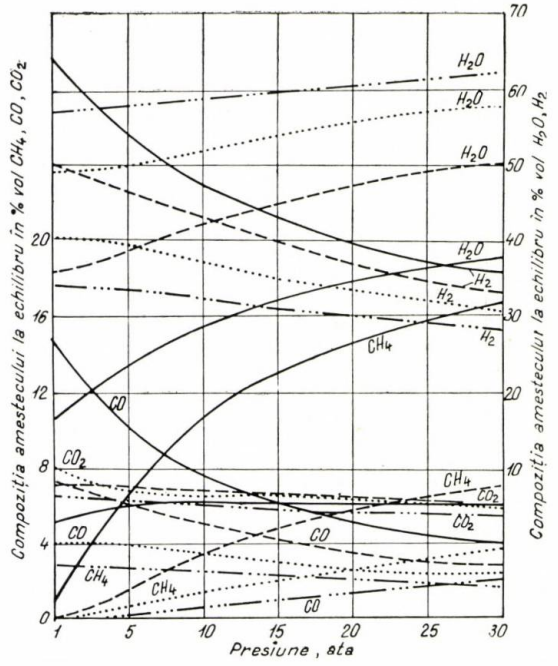


Fig. 8. Variația compoziției gazului umed la echilibru cu presiunea la temperatura de 727°C și la diferite rapoarte H_2O/CH_4:

——— 2:1; — — — 4:1; · · · · 6:1; —·· —·· — 8:1.

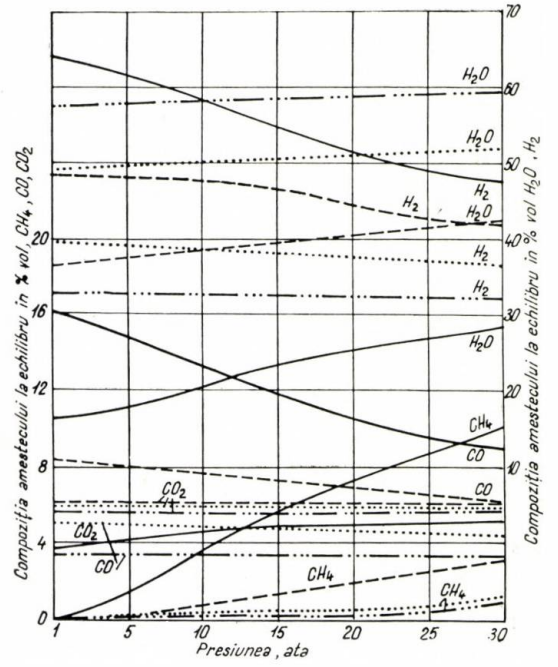


Fig. 9. Variația compoziției gazului umed la echilibru cu presiunea la temperatura de 827°C și la diferite rapoarte H_2O/CH_4:

——— 2:1; — — — 4:1; · · · 6:1; — ·· — ·· — 8:1.

de nichel. Conținutul admis de sulf organic în metan în cazul reformării cu adur crește cu temperatura de reformare conform tabelei 5.

Tabela 5

Temperatura de reformare, °C	Conținutul de sulf organic admis în CH_4, mg/m³
800	1
900	50
1 000	100
1 100	300

Pentru a împiedica otrăvirea catalizatorului de nichel, instalațiile de reformare a CH_4 cu abur sînt prevăzute cu instalații de desulfurare. Conținutul în sulf organic al CH_4 românesc nu depășește 8 mg/m³.

2. **Instalația industrială de fabricare a gazului de sinteză prin reformarea metanului cu abur, procedeul Topsoe**

Fabricarea gazului de sinteză după procedeul Topsoe realizat de firma UHDE (fig. 11)

Obținerea gazului de sinteză în procedeul Uhde se caracterizează prin următoarele:

— conversia catalitică a metanului cu abur în două trepte, în cuptor tubular și în soba de ardere finală la presiunea de 20—25 at;

— recuperarea căldurii gazelor de ardere din cuptorul tubular prin utilizarea ei pentru încălzirea gazului tehnologic, a aburului și a aerului de proces, precum și pentru producerea aburului de 44 at;

— conversia oxidului de carbon în bioxid de carbon și reținerea acestuia în soluție de carbonat de potasiu cu conținut de arsen;

— eliminarea oxidului de carbon și a urmelor de bioxid de carbon din gaz prin spălare cu soluție cuproamoniacală și cu apă amoniacală la presiunea de 110 at.

Descrierea procesului tehnologic

Gazul metan cu un conținut de sulf de maximum 10 mg/Nm³ este aspirat de două compresoare de gaz metan din conducta magistrală la o presiune de 6 at, comprimat la 25 at și refulat în conducta de colectoare a compresoarelor, de unde, printr-un regulator de debit, trece în preîncălzitorul de gaz metan. În preîncălzitorul de gaz, care are serpentinele în zona gazelor arse din cuptorul tubular se încălzește gazul metan la temperatura de 350—400°C necesară reacției de desulfurare.

Gazul cald trece prin două recipiente de desulfurare care pot fi cuplate individual, paralel sau în serie.

După desulfuratoare, în care se găsesc cîte 4,75 m³ masă de contact din oxid de zinc, este cuplat un filtru de praf de oxid de zinc.

Temperaturile sînt măsurate la intrarea în instalație după preîncălzitor și la intrarea în recipientele

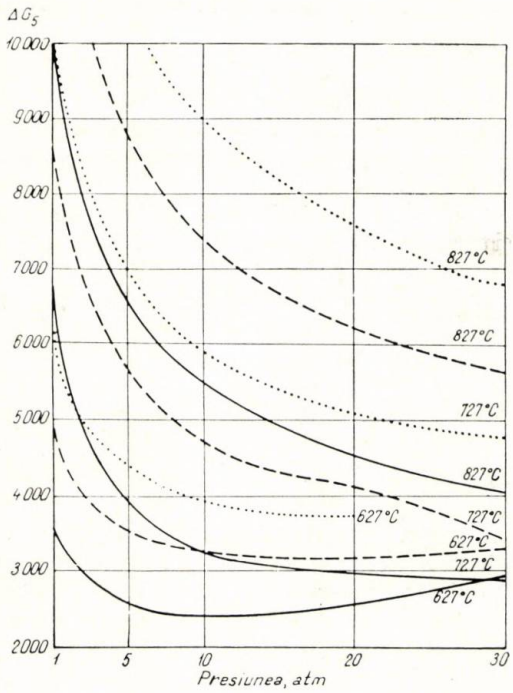


Fig. 10. Variația energiei libere pentru reacția (5) cu presiunea la diferite temperaturi (627, 727 și 827°C) și diferite rapoarte H_2O/CH_4:
——— 4:1; — — — 6:1; · · · · 8:1.

de desulfurare. Un ventil pneumatic de pe conducta de gaz spre cuptorul de cracare, închide conducta în cazul opririi de avarie. Gazul desulfurat cu un conținut maxim de 1 mg/Nm³ sulf este amestecat cu abur tehnologic la intrarea în cuptorul tubular de cracare. Aburul tehnologic este preluat din rețeaua de abur de 25 ata. Presiunea din rețea este reglată de către un regulator de presiune prin alimentarea cu abur de 44 ats sau prin evacuarea excesului de abur. Aburul este condus printr-un regulator de raport care depinde de regulatorul de debit pentru gazul tehnologic spre preîncălzitorul de abur. Raportul $H_2O/CH_4 = 4$ (raport între moli de vapori de apă și atomii de carbon), iar temperatura după preîncălzitor este de circa 400°C.

Cuptorul tubular de cracare se compune din două subansambluri separate, care sînt așezate unul lîngă altul și sînt legate împreună la zona de reacție și la zona de gaze arse.

Fiecare cuptor conține 66 de țevi verticale de cracare din oțel crom-nichel, umplute cu catalizator de cracare de nichel și legate la partea superioară și inferioară în conducte colectoare prin care amestecul de gaz-abur este alimentat, respectiv evacuat.

Temperatura la ieșirea din catalizator este de 765°C, iar conținutul în metan de 7,9%.

Amestecul de gaz-abur este condus printr-o conductă colectoare înzidită spre soba de ardere finală.

Țevile de cracare sînt încălzite cu ajutorul a 108 arzătoare plate (pentru fiecare cuptor), care sînt dispuse pe ambele părți laterale ale fiecărui cuptor de cracare, arzătoarele fiind alimentate fie cu gaz metan, fie cu amestec de gaz metan — gaz rezidual.

Gazul metan pentru ardere (încălzire) trece printr-un regulator de presiune și unul de debit, și este apoi amestecat cu gazul rezidual.

Arzătoarele pot fi reglate individual și în rînduri.

Gazele de ardere din ambele cuptoare tubulare de cracare sînt evacuate împreună în sus, trec printr-o secție de recuperare de căldură pentru gaze arse și apoi sînt evacuate la coș.

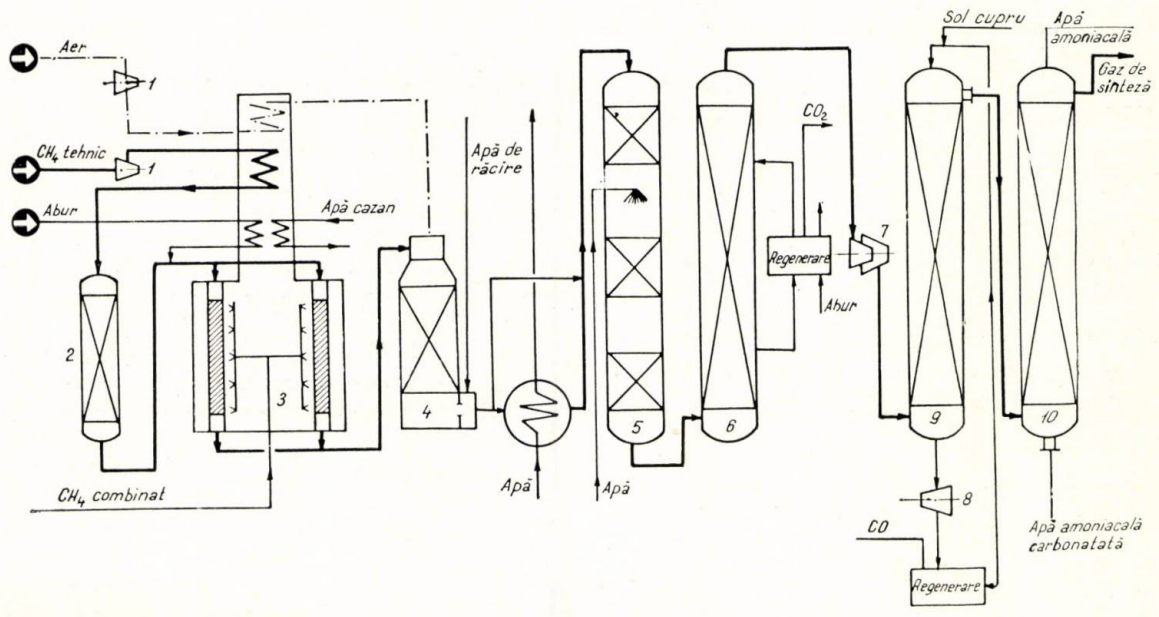


Fig. 11. Schema tehnologică pentru obținerea gazului de sinteză:
1 — compresoare; *2* — desulfurator; *3* — sobă de cracare; *4* — sobă de ardere finală; *5* — convertor CO; *6* — spălare CO_2 cu K_2CO_3; *7* — compresor; *8* — mașină expansiune; *9* — spălare CO cu leșie de cupru; *10* — spălare CO_2 cu apă amoniacală.

În secția de recuperare a căldurii gazelor arse sînt prevăzute serpentinele de încălzire indicate pentru preîncălzirea gazelor tehnologice și a aburului tehnologic.

De asemenea, în secția de recuperare a căldurii gazelor arse sînt prevăzute și serpentine de încălzire pentru preîncălzirea aerului tehnologic, pentru supraîncălzirea aburului de 44 at, pentru producerea aburului de 44 at și pentru preîncălzirea apei de alimentare a cazanului.

Amestecul de gaz-abur din cuptorul tubular de cracare trece prin conducta de legătură înzidită la capul sobei de ardere finală.

Aerul tehnologic de la conducta colectoare a compresorului de aer tehnologic este condus, cu o presiune de 24 ats, spre preîncălzitorul de aer.

Regulatorul de raport pentru aerul tehnologic depinde de regulatorul de debit pentru gazul tehnologic.

Soba de ardere finală este un recipient de oțel căptușit cu zidărie refractară.

La fundul recipientului este prevăzut un grătar din material ceramic pe care este așezat un strat de circa 18 m^3 catalizator de cracare.

La partea superioară a reactorului aerul este introdus în amestecul gaz-abur printr-un amestecător simplu, și în spațiul gol deasupra stratului catalizatorului are loc arderea, după care gazele trec în stratul de catalizator.

De la soba de ardere finală, amestecul de abur-gaz cu o temperatură de 940°C și cu un conținut de CH_4 de 0,25% trece spre camera de răcire rapidă, unde, prin injecție de apă, se reduce temperatura sub 650°C, pentru a se evita formarea negrului de fum.

Condensatul tehnologic este introdus de o pompă de injecție printr-un regulator de debit spre ajutajele camerei de răcire. Temperatura în camera de răcire se va menține la circa 650°C.

Din camera de răcire amestecul gaz—abur trece direct spre recuperatorul de căldură de 24 ats, trece prin spațiul tubular al recuperatorului, unde este răcit la circa 370°C.

Prin intermediul unui by-pass după recuperator se menține o temperatură optimă în convertorul de CO (la intrare).

Recuperatorul de căldură, cu un tambur superior și prevăzut cu un sistem de recirculație naturală a apei, este construit în așa fel încît poate să suporte pentru scurt timp o eventuală întrerupere a alimentării apei de injecție.

Conținutul de metan de circa 0,25% a gazului cracat este înregistrat continuu.

Temperatura de intrare în convertorul CO se reglează între circa 330 și 400°C, în funcție de starea catalizatorului.

Convertorul de CO este un recipient cilindric, care este încărcat cu o cantitate de circa 50 m^3 catalizator, dispus în trei straturi.

Gazul la ieșirea din convertorul de CO trece prin următoarele schimbătoare de căldură:

— recuperatorul de căldură 24 ats;

— preîncălzitorul de 44 ats pentru apa de alimentare;

— preîncălzitorul de 24 ats pentru apa de alimentare și trece apoi în continuare spre instalația Vetrocoke.

Recuperatorul de căldură de 24 ats este un schimbător de căldură obișnuit, al cărui regulator de nivel reglează alimentarea apei.

Condensatul separat în preîncălzitorul de 24 ats pentru apa de alimentare este colectat într-un separator și evacuat prin regulatorul de nivel.

Concluzii

La reformarea metanului cu vapori de apă rezultă o tendință de creștere a presiunii de lucru, ca urmare a avantajelor economice ce se obțin în acest caz.

Instalațiile executate sau în curs de execuție în țara noastră se realizează la presiuni de pînă la 30 at. Presiunea de 30 at nu reprezintă însă o presiune-limită, și teoretic ea poate fi depășită.

Reformarea metanului la presiuni ridicate necesită creșterea temperaturii, a excesului de abur și folosirea de catalizatori activi cu 20—30% NiO pentru împiedicarea depunerii negrului de fum și a scăderii metanului rezidual.

Folosirea de presiune și temperatură ridicată mărește grosimea tuburilor de reformare și necesită oțeluri înnobilate (tip Incoloy).

Folosirea de catalizatori activi cu 20—30% Ni necesită o instalație de desulfurare a gazului natural.

Bibliografie

1. Reitmeier, Atwood, Bennett, Baugh, În: Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 621.
2. Mayland, B. I. și Hays, C. E. În: Chem. Eng. Progr., **45**, 1949, p. 452.
3. Mayland, Canlex, Reynolds, În: Oil Gas J., **5**, 1954, p. 94.
4. Byckmeyer, A. G. și Marshall, În: Chem. Eng. Progr. **51**, 1955, p. 418.
5. *** În: Petroleum Refiner, **33**, nr. 3, 1954, p. 150.
6. Katobasvili, I. R., Brun, A. R. și Tehorvi, H. În: Tehnologhia Topliva Masel, nr. 11, 1957, p. 53—58.
7. Salvi, Fiumara, Riv. Canb. **11**, 1957, p. 112.
8. Fiumara, Salvi, Riv. Canb. **10**, 1956, p. 267.
9. Topsoe, H. În: Chim. Ind., **49**, nr. 1, iul. 1965, p. 33—45.
10. Sidney, A., Bresler, G. și Russel, J. În: Chem. Eng., **72**, nr. 13, 21 iunie 1965, p. 109—118.
11. Axelrod, L. C., Quartulli, O. J. și Stanford, G. W. În: L'Industrie du Pétrole et de la Chimie, iul. 1965, p. 39—41.
12. Fertilizer Nitrogen Its. Chemistry and Technology — AC.S. Marvgraph, nr. 161, Edited by vicent Sauchelli Reinhold Publishing Cooperation.

Şt. Munteanu

STUDIUL INTERACŢIUNII COMBINAŢIILOR SEMICONDUCTOARE CU STRUCTURĂ DE ANTIFLORITĂ DE TIPUL Mg_2IV*

Un mare interes ştiinţific şi practic îl prezintă combinaţiile intermetalice de tip IIIV; V_2VI_3; II_2IV etc., datorită faptului că se poate realiza o gamă mai largă a parametrilor de bază decît în cazul semiconductoarelor elementare.

Combinaţiile intermetalice semiconductoare de tipul II_2IV prezintă interes practic ca materiale termoelectrice şi fotoelectrice şi în mod deosebit, sub formă de soluţii solide, compuşii magneziului cu elementele grupei a IV-a (Si, Ge, Sn şi Pb).

Printre compuşii magneziului cu structură de antiflorită de tipul Mg_2IV, care pot forma între ei şase sisteme cvasibinare, se găsesc semiconductoare tipice cu o valoare mare a bandei interzise — Mg_2Si şi Mg_2Ge — şi semiconductoare cu o valoare mică a bandei interzise — Mg_2Sn şi Mg_2Pb —, ceea ce permite ca în intervale largi ale sistemelor cvasibinare să se poată schimba proprietăţile materialelor.

Pînă în prezent au fost studiate diagramele de stare numai pentru trei sisteme: Mg_2Si—Mg_2Ge; Mg_2Si — Mg_2Pb şi Mg_2Sn—Mg_2Pb, fapt care nu a permis să se ajungă la o concluzie asupra limitelor de formare a soluţiilor solide în celelalte sisteme cvasibinare şi de asemenea în sistemele ternare şi cuaternare pe baza compuşilor Mg_2IV.

Studiul parametrilor reticulari şi analiza termică diferenţială, întreprinse asupra sistemului Mg_2Si—Mg_2Ge [1], au arătat că acest sistem prezintă un şir continuu de soluţii solide.

Diagrama de echilibru a sistemului Mg_2Sn—Mg_2Pb a fost studiată de A. V. Vegesack [2]. Mg_2Sn formează cu Mg_2Pb două şiruri de soluţii solide α şi β. Domeniul fazei β a cristalelor pe bază de Mg_2Pb, în comparaţie cu domeniul α al cristalelor pe bază de Mg_2Sn, este foarte îngust. La 570°C se realizează reacţia peritectică. Sistemul Mg_2Sn — Mg_2Pb formează soluţii solide cu solubilitate parţială şi cu caracter peritectic de transformare.

Studiul parametrilor reticulari, al proprietăţilor electrice şi optice etc. confirmă rezultatele obţinute de A. V. Vegesack [3].

Studiul parametrilor reticulari, de microstructură şi microduritate în cazul sistemului Mg_2Si — Mg_2Pb [4] a arătat că în acest sistem nu s-a obţinut o solubilitate reciprocă a componentelor.

Sistemele Mg_2Sn — Mg_2Si; Mg_2Si — Mg_2Ge şi Mg_2Ge — Mg_2Pb au fost studiate de autor şi publicate [5, 6, 7].

Pe baza studiilor de analiză termică diferenţială, microstructură, microduritate, a parametrilor reticulari şi a proprietăţilor termoelectrice [8] au fost construite diagramele de echilibru reprezentate în figurile 1, 2 şi 3.

Toate sistemele sînt de tip peritectic cu solubilitate parţială a componentelor în stare solidă.

Este necesar să se sublinieze încăodată că toate combinaţiile de tipul Mg_2IV au reţea cristalină de tip

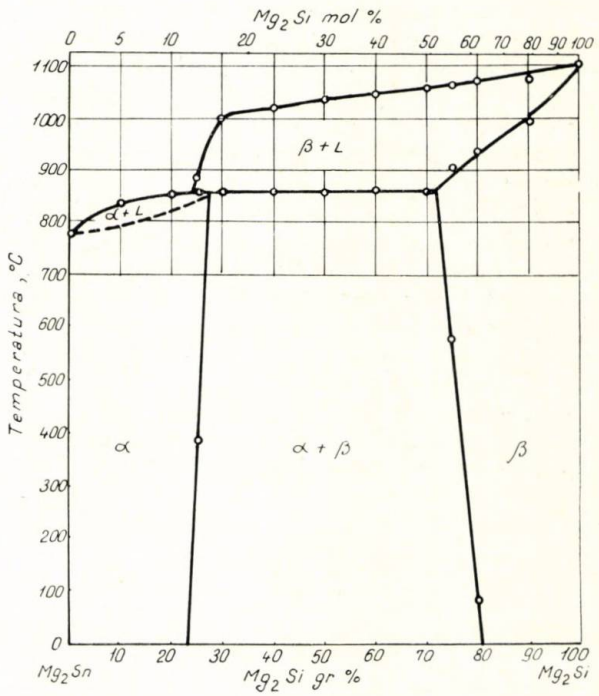


Fig. 1. Diagrama de stare a sistemului Mg_2Sn—Mg_2Si.

* Lucrare prezentată la a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 27—30 iunie 1966.

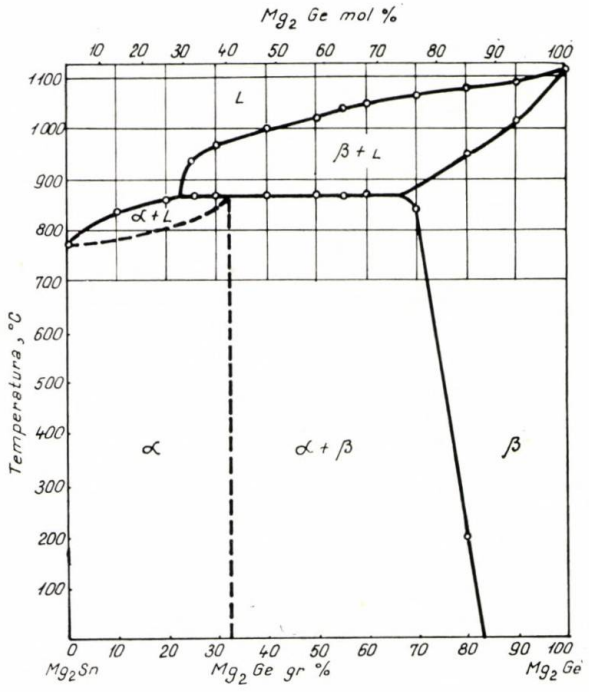


Fig. 2. Diagrama de stare a sistemului Mg_2Sn-Mg_2Ge.

antiflorită, rețea al cărei parametru variază de la 6,338 Å pentru Mg_2Si la 6,799 Å pentru Mg_2Pb (tabela 1).

Datele experimentale și asemănarea proprietăților combinațiilor duc la concluzia că transformările de fază în sistemele cvasibinare ale combinațiilor magneziului, care au rețea cristalină de tip antiflorită, sînt peritectice.

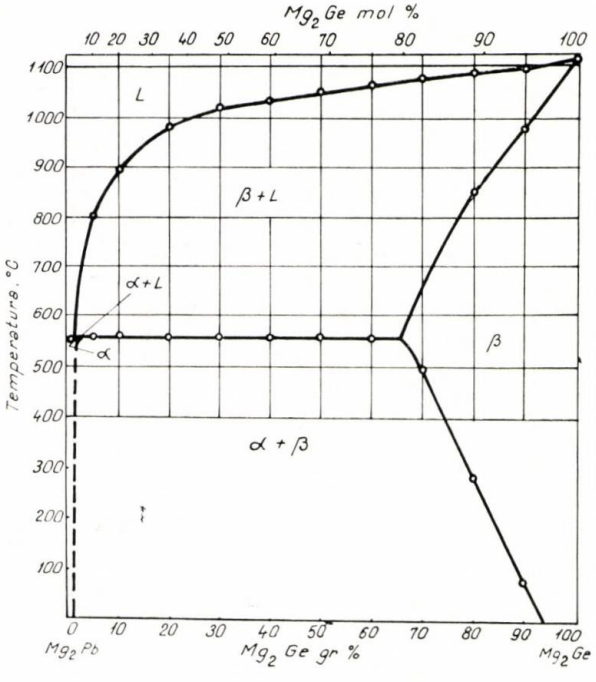


Fig. 3. Diagrama de stare a sistemului Mg_2Ge-Mg_2Pb.

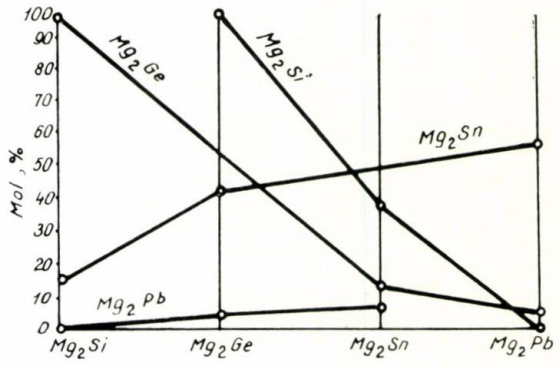


Fig. 4. Solubilitatea în sistemele cvasibinare a componentelor de tip Mg_2IV.

Singura excepție de la diagramele de echilibru ale sistemelor cvasidinare ale comdinațiilor Mg_2IV de același tip sînt diagramele de echilibru ale sistemului Mg_2Si — Mg_2Ge. Proprietățile acestor combinații sînt într-atît de apropiate, încît în sistem se observă numai prezența șirului neîntrerupt de soluții solide. Totuși, prezența în sistemul dat a unui șir neîntrerupt al soluțiilor solide nu poate fi socotită exactă după date indicate, deoarece o mică întrerupere a șirului soluțiilor solide α și β în partea centrală a diagramei este extraordinar de apropiată, evidențierea acesteia necesitînd aparatură experimentală de mare precizie, care în prezent nu este realizată.

Solubilitatea în sistemele cvasibinare ale componentelor de tip Mg_2IV este redată în figura 4, de unde reiese că soludilitatea fiecăreia dintre combinații, în mod firesc, se mărește în partea combinației care este mai apropiată de valoarea parametrului reticular și a bandei interzise.

Proprietățile aliajelor care se găsesc în limitele domeniului celor două faze α și β se schimbă brusc o dată cu schimbarea temperaturii [5], fapt ce nu permite să se folosească aliaje cu astfel de compoziții în tehnica termoelementelor.

Cunoașterea limitelor de soludilitate a sistemelor cvasibinare ale componentelor de tip Mg_2IV prezintă

Tabela 1

Compusul Mg_2IV	Temperaturi de topire, °C	Parametrul rețelei, a Å	Banda interzisă ΔE, eV
Mg_2Si	1 102	6,338	0,70 [9] 0,80 [10]
Mg_2Ge	1 115	6,380	0,74 [11] 0,69 [12]
Mg_2Sn	778	6,762	0,26 [13] 0,30 [14] 0,36 [11]
Mg_2Pb	550	6,799	0,10 [15] 0,08 [8]

foarte mare interes practic pentru obținerea aliajelor semiconductoare cu proprietăți termoelectrice superioare.

Ca rezultat al cercetării proprietăților termoelectrice [16], ale sistemelor studiate de autor, s-a obținut un aliaj cu următoarea compoziție:

Mg_2Sn 0,8, Si 0,1, Ge 0,05, Pb 0,05.

Aliajul este stabil la aer pînă la 200°C, prezintă o structură omogenă, iar proprietățile termoelectrice sînt prezentate în tabela 2.

Tabela 2

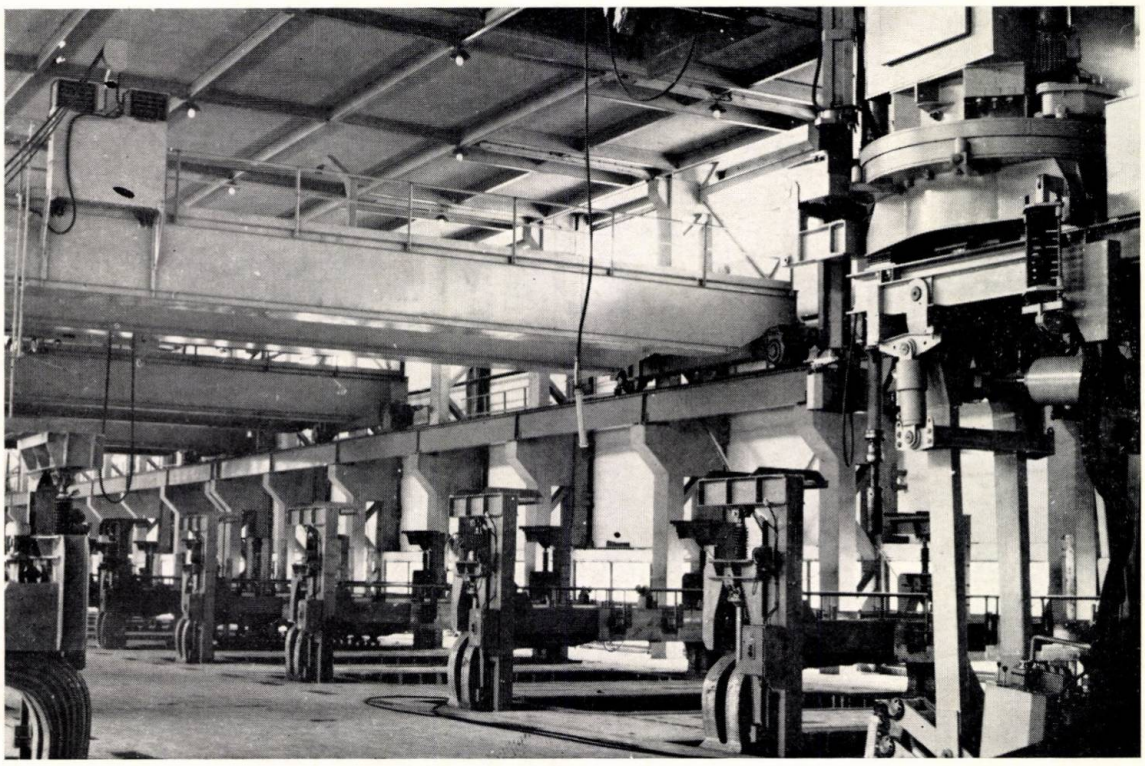
PROPRIETĂȚILE TERMOELECTRICE ALE ALIAJULUI Mg_2Sn 0,8, Si 0,1, Ge 0,05, Pb 0,05 *

Nr. purtătorilor de sarcină n, cm^{-3}	Mobilitatea μ cm^2, V^{-1} s^{-1}	Conductibilitate electrică σ, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	Forță electromotoare α μV $grad^{-1}$	Conductibilitate termică $\varkappa$, 10^{-3} W. cm^{-1} $grad^{-1}$	Eficacitate Z $10^{-3} \cdot grad^{-1}$
$1{,}8 \cdot 10^{18}$	615	180	−260	9,8	1,25

* Datele sînt citate pentru temperatura de 100°C, în afară de conductibilitatea termică, care s-a măsurat la 25°C.

Bibliografie

1. Labotz, R., Mason, D. și O'Kane, D. În: J. Electrochem. Soc., **110**, nr. 2, 1963, p. 127.
2. Vegesack, A. V. În: Zeitschrift für Anorganische chemie, **54**, 1907, p. 386–391.
3. Guennoc, H., Anger, H. și Malard, M. În: Semiconducting materials, **II**, 1959, p. 926.
4. Makarov, E. S., Smirnov, A. F. și Sokolov, E. B. În: J. Neorgan. Himii **10**, Moskva, 1965 p. 2300.
5. Makarov, E. S., Munteanu, F. St. și Sokolov, E. B. Studiul sistemului « Mg_2Si – Mg_2Sn ». În: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. materiali, **2**, nr. 5, 1966.
6. Makarov, E. S., Munteanu, F. St., Sokolov, E. B. și Slekareva, G. A. Studiul sistemului « Mg_2Ge – Mg_2Sn ». În: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan materiali, sub tipar, 1966.
7. Makarov, E. S., Munteanu, F. St., Sokolov, E. B. și Slekareva, G. A. Studiul sistemului « Mg_2Ge – Mg_2Pb ». În: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. materiali **II**, nr. 3, 1966.
8. Makarov, E. S., Munteanu, St. F. și Sokolov, E. B. În: Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorgan. materiali, sub tipar, 1966.
9. Busch, G. și Winkler, U. În: Physica, **20**, 1954, p. 1 067.
10. Morris, R. G., Redin, R. D. și Danielson, G. C. În: Phys. Rev. **108/m**. 1958, p. 1 909.
11. Winkler, U. În: Helv. Physica Acta, **28**, nr. 7, 1955, p. 633.
12. Redin, R. D., Morris, R. G. și Danielson, G. C. În: Phys. Rev. **108/m**, 1958, p. 1 916.
13. Frederikse, H.P.R. În: J. metals **5**, 1958, p. 346.
14. Blunt, R. G., Frederikse, H.P.R. și Hosler, W. R. În: Phys. Rev. **100**, 1955, p. 633.
15. Busch, G. În: Helv. Phys. Acta, **35**, 1962, p. 500–503.
16. Munteanu, F. St. Studiul interacțiunii combinațiilor semiconductoare cu structură de antiflorită de tip Mg_2IV. Dissertația, Moskva, 1965.



Aspect de la Uzina de aluminiu — Slatina.

Șt. Teodorescu și Al. Florențiu

Contribuții la calculul sistemelor de etanșare cu inele din materiale moi

În calculele tehnico-inginerești sînt folosite uneori metode de calcul a căror bază teoretică o constituie teoria similitudinii.

Aceste metode de calcul, folosite în mod curent în dimensionarea tehnologică a utilajelor și aparaturii diferitelor procese tehnologice și mai puțin în cazul calculelor de mecanică și de rezistență, sînt legate de determinări și cercetări experimentale.

În construcția mașinilor și utilajelor, alături de alte sisteme de etanșare, sînt folosite etanșări cu inele din materiale așa-zise moi, ca, de exemplu, etanșarea tijelor cu mișcare de rotație, translație, respectiv cu mișcare de înșurubare. Deși aceste sisteme de garnisire sînt binecunoscute din punctul de vedere al realizării constructive, aspectele de calcul sînt mai puțin studiate.

Cazul mai simplu, al etanșării prin inele a diametrelor mici, în cazul mișcării de înșurubare, acționate la turații foarte mici, este rezolvat în literatura de specialitate [1] — fără dezvoltarea bazei teoretice și fără indicarea bibliografică de referință — prin metode de calcul tabelar, care permit calcularea presiunii de etanșare ce trebuie dezvoltată de linetă, a momentului rezistent Mg și a puterii efective consumate în etanșare.

Metodele tabelare citate nu țin seamă de influențele mărimii diametrului, turației arborelui și viscozității fluidului etanșat.

Pentru cazul etanșării arborilor și axelor cu mișcări de rotație, translație, înșurubare, de diametre și turații importante, în literatura de specialitate sînt dezvoltate formule de calcul bazate pe teoria elasticității aplicată materialului de garnisire. Alte metode de calcul stabilesc pe cale experimentală coeficienți de corecție pentru formulele menționate. Se precizează că nici aceste metode nu țin seamă, în stabilirea presiunii de etanșare p_e, de influențele exercitate de turații: elementele dimensionale ale garnisirii și viscozitatea fluidului etanșat.

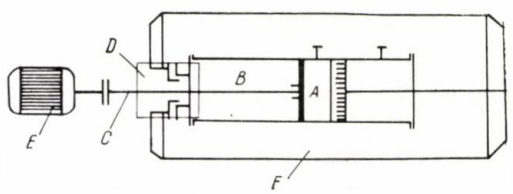


Fig. 1:

A — cilindru de forță; B — cilindru de etanșare; C — axă în rotire; D — cutia de etanșare; E — motor electric de antrenare a axului de etanșare; F — cadru furcă de presare a garnisirii.

Utilizînd un stand de probă compus din elementele principale, redate în figura 1, autorii și-au propus ca, folosind teoriile similitudinii — cu ajutorul teoremei « π » — și determinări experimentale, să dezvolte o bază teoretică de calcul pentru etanșările cu inele din materiale moi pentru două din cazurile curente întîlnite în practică, și anume:

— cazul arborilor de diametre mici avînd mișcare în spirală (mișcare la înșurubare);

— cazul arborilor cu mișcare rotativă de diametre și turații obișnuite, în construcția de mașini și utilaje.

Principiul de funcționare a standului de experimentare este:

— Cu ajutorul presiunii dezvoltate în cilindrul A, prin intermediul cadrului de strîngere F, se dezvoltă forța de presare a garniturii ($2P = Q$), respectiv — raportată la secțiunea cutiei de etanșare D — presiunea de etanșare p_e.

— În cilindrul B și în fața cutiei de etanșare D se dezvoltă presiunea de etanșat p_i.

Se poate executa un număr foarte mare de experimentări, prin variația diametrelor, a turațiilor și prin folosirea unui sortiment extins de materiale de garnisire specifice. Prin observarea practică a condițiilor-limită de pierdere a etanșeității se pot stabili — folosind teoria similitudinii — formule de calcul al presiunii de etanșare p_e funcție de presiunea interioară și de elementele dimensionale și funcționale ale garnisirii. În această lucrare este prezentată baza teoretică de calcul a metodei propuse, limitată numai la calculul presiunii de etanșare p_e.

Calculul cuplului rezistent Mg, al puterii consumate în garnisire Ng nu este abordat. Fiecare dintre cele două cazuri menționate este analizat și comparat critic cu metodele indicate în literatura de specialitate, care sînt folosite în prezent în practica de proiectare.

1. Prezentarea bazelor metodei de determinare a relațiilor de calcul prin similitudine. Schematizarea procedeului de deducere a relațiilor de calcul

1.1. Orice relație trebuie să satisfacă condiția de omogenitate. Prin împărțirea ambelor părți ale unei relații cu un termen oarecare al ei se obține o nouă formă a acesteia, forma ei adimensională. Așa-numita teoremă π servește la deducerea ecuațiilor care dau posibilitatea să se exprime matematic diferitele fenomene analizate. Această teoremă poate fi enunțată astfel:

— Un fenomen fizic poate fi exprimat în toate cazurile printr-o funcție arbitrară:

$$\varphi(\pi_1; \pi_2; \ldots \pi_{m-n}) = C, \qquad (1)$$

în care variabilele π_i sînt grupuri adimensionale cuprinzînd mărimile fizice și constantele ce influențează fenomenul.

— Numărul acestor grupuri adimensionale este $m - n$, în care m reprezintă numărul de mărimi fizice și constante ce intervin în procesul analizat, iar n numărul mărimilor fundamentale ale sistemului de unități în care se lucrează. Pentru fenomenele mecanice $n = 3$ (lungime, masă, timp), pentru fenomenele calorice $n = 4$ (lungime, masă, timp, temperatură), iar pentru cele electrice $n = 5$ (lungime, masă, timp, temperatură, intensitatea curentului).

Se precizează că, dacă inițial cu stabilirea mărimilor m, care influențează fenomenul a cărui exprimare matematică se caută, s-a făcut o eroare — și anume s-a considerat și o mărime de care fenomenul nu depinde în mod real —, această mărime nu apare în relația finală, ea fiind eliminată prin aplicarea metodei.

1.2. Schema pentru deducerea relațiilor căutate este următoarea:

a) Se determină toate variabilele, mărimi fizice care intervin în fenomenul analizat, stabilindu-se valorile m și n și deci și numărul grupurilor adimensionale $m - n$.

b) Se aleg, dintre variabilele determinate, n variabile, astfel încît, scriind dimensiunea acestui grup, să se obțină cel puțin o dată toate mărimile fundamentale ale sistemului de unitate ales.

c) Se formează grupurile $\pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_{m-n}$, fiecare dintre ele conținînd variabilele enumerate la punctul *b* și cîte una din restul variabilelor enumerate la punctul *a*.

c.1) Se ia un grup și se dă cîte un exponent $x, y, z \ldots$ fiecărei din mărimi determinate la punctul *b)*, mărimea în plus (punctul *c)* primind exponentul 1, și se consideră produsul acestor variabile. Evident vom avea n exponenți necunoscuți.

c.2) În produsul format (punctul *c.1)* se scrie dimensiunea fiecărei variabile în sistemul de unitate ales.

d) Se pune condiția ca grupul considerat să fie adimensional. Se obține astfel un sistem de n ecuații cu n necunoscute, care, rezolvat, permite aflarea exponenților necunoscuți.

d.1) Procedînd analog, se obțin $m - n$ sisteme de ecuații: cîte un sistem de fiecare grup adimensional.

d.2) În final se obțin $m - n$ grupe adimensionale, în care mărimile fizice sînt afectate de exponenți necunoscuți.

e) Se scrie condiția ca produsul acestor grupe adimensionale, fiecare grupă ridicată la o putere necunoscută $x_1, x_2 \ldots x_{m-n}$, să fie constant:

$$\varphi(\pi_1; \pi_2; \ldots \pi_{m-n}) = \prod_{i=1}^{i=m-n} \pi_i^{x_i} = C \qquad (2)$$

și din acest moment se recurge la datele experimentale.

f) Din totalul determinărilor experimentale se delimitează un domeniu în care se aleg $m - n + 1$ determinări. Aceste determinări se aleg astfel încît mărimile ce intră în proces să fie schimbate cel puțin o dată.

g) Se introduc datele în acest mod obținute în ecuația:

$$\prod_{C=1}^{C=m-n} \pi_i^{x_i} = C \qquad (3)$$

și se obțin $m - n + 1$ ecuații, în care necunoscutele sînt $x_1, x_2 \ldots x_{m-n}$ și C.

h) Se rezolvă sistemul obținut.

Un aspect important, care reiese din aplicarea acestei metode de calcul, este stabilirea domeniului de valabilitate a determinărilor experimentale folosite pentru aflarea puterilor grupurilor dimensionale, conform indicațiilor de la punctul *f*.

i) Pentru rezolvarea problemei arătate se procedează după cum urmează:

i.1) Se presupune un anumit domeniu și se determină experimental limitele extreme, rezultate pentru mărimea căutată, precum și valorile mijlocii ale acestui domeniu.

i.2) Se repartizează în cadrul acestui domeniu considerat cele $m - n + 1$ experimentări de executat.

i.3) Se fac determinările puterilor necunoscute după cum s-a arătat.

i.4) Se verifică relația stabilită pentru domeniul ales.

i.5) Se consideră valorile în exteriorul domeniului, verificîndu-se valabilitatea formulelor stabilite.

i.6) Se extinde domeniul pînă cînd se constată că rezultatele obținute prin aplicarea formulei menționate prezintă o abatere aleasă față de datele experimentale.

Acestea constituie și limitele extreme ale domeniului în care se pot aplica formulele cu coeficienți și exponenți numerici.

j) Se alege un alt domeniu și se procedează din nou conform punctului *i.1* — *i.6*.

j.1) Limita superioară pentru intervalul definit la *i.6* este de fapt o limită inferioară pentru domeniul menționat la punctul *1*.

l) Ținînd seamă de cele arătate la punctele *i* și *j*, rezultă:

l.1) Valorile coeficienților și exponenților formulelor sînt diferite, după domeniul în care este situat fenomenul analizat.

l.2) În analiza problemei se observă că avem de-a face cu aceeași formulă, afectată de coeficienți specifici fiecărui domeniu.

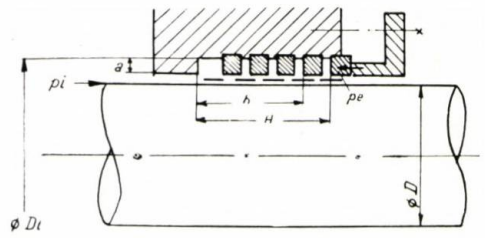


Fig. 2.

Analizînd formulele (2) și (3) se constată că grupurile sînt afectate de exponenții $x_1 - x_{m-n}$, care se deosebesc valoric de la un interval la altul.

l_3.3) În cazul formulei (2) necunoscutele care intervin și trebuie determinate experimental sînt $x_1, x_2 \ldots x_{m-n}$ și C_t. Ele se determină din sistemul de $m - n + 1$ ecuații obținute pe baza celor $m - n + 1$ determinări.

m) Dacă A este parametrul care limitează cîmpul (în cazul garnisirilor, presiunea p_i), pentru două domenii vor fi satisfăcute următoarele inegalități:

$A_1 \leqslant A < A_2$ corespund exponenții $x_1', x_2' \ldots x_{m-n}'$

$A_2 \leqslant A < A_3$ corespund exponenții $x_1'', x_2'' \ldots x_{m-n}''$

și așa mai departe.

Se remarcă că ecuația (2) se obține prin înmulțirea grupurilor adimensionale. La același rezultat se ajunge și prin adunarea grupurilor adimensionale, ridicate la diferite puteri necunoscute. În acest caz însă sistemele de ecuații pentru determinarea necunoscutelor ar fi avut o formă mult mai complicată.

2. Particularizarea metodei de calcul pentru etanșări în cazul general al arborilor rotitori, cu considerarea tuturor parametrilor

a) Considerînd o etanșare cu elementele dimensionale, solicitările și datele indicate în figura 2, luînd cazul unor etanșări, se obțin următoarele variabile:

p_i — presiunea de etanșat, kgf/cm²;
p_e — presiunea de etanșare, kgf/cm²;
ω — turația axului, rot./min;
D — diametrul etanșat, cm;
D_i — diametrul interior al cutiei de etanșare, cm;
H — lungimea nestrînsă a garniturii, cm;
$a = \dfrac{D_1 - D}{2}$ — lățimea garniturii;
η — viscozitatea dinamică a fluidului de etanșat;
h — lungimea garniturii după strîngere, cm.

Conform datelor menționate, se obține: $m = 8$.
Pentru cazul unui fenomen mecanic: $n = 3$.
Deci grupuri adimensionale $m - n = 8 - 3 = 5$.

b) Se aleg ca mărimi fundamentale H, ω, η. Aceasta s-a făcut deoarece variabilele cu dimensiuni de lungime din grupul de bază apar în formula formată la numitor și se urmărește să se pună în evidență raportul h/H.

Se formează grupuri de bază, funcție de parametrii H, ω, η.

c) Se scriu grupurile adimensionale:

$$\text{a) } \pi_1 = p_i H \omega \eta; \quad \text{b) } \pi_2 = p_e H \omega \eta; \quad \text{c) } \pi_3 = aH\omega\eta$$
$$\text{d) } \pi_4 = hH\omega\eta; \quad \text{e) } \pi_5 = DH\omega\eta \qquad (4)$$

c.1) Se alege grupul π_1 și se afectează de exponenți arbitrari:

$$\pi_1 = p_i H^x \omega^y \eta^z \qquad (5)$$

c.2) Se înlocuiesc variabilele prin dimensiunile respective:

$$\frac{M}{T^2 L} L^x \left(\frac{1}{T}\right)^y \left(\frac{M}{LT}\right)^z \qquad (6)$$

d) Se scrie condiția de adimensionalitate pentru grupul π_1, obținîndu-se:

$$\begin{aligned} &\text{— pentru } M \quad 1 + z = 0 \qquad z = -1 \ (a)\\ &\text{— pentru } T \quad -2 - y - z = 0 \quad y = -1 \ (b) \qquad (7)\\ &\text{— pentru } L \quad -1 + x - z = 0 \quad x = 0 \ (c) \end{aligned}$$

d.1) Ținînd seamă de (7), ecuația (6) capătă forma:

$$\pi_1 = p_i H^0 \omega^{-1} \eta^{-1} = \frac{p_i}{\omega \eta} \qquad (8)$$

d.2) Operînd similar, se găsesc expresiile adimensionale pentru celelalte grupuri cu formulele:

$$\begin{aligned} \pi_2 &= p_e H^0 \omega^{-1} \eta^{-1} = \frac{p_e}{\omega \eta} \quad (a)\\ \pi_3 &= a H^{-1} \omega^0 \eta^0 = \frac{a}{H} \quad (b)\\ \pi_4 &= h H^{-1} \omega^0 \eta^0 = \frac{h}{H} \quad (c)\\ \pi_5 &= DH^{-1} \omega^0 \eta^0 = \frac{D}{H} \quad (d) \end{aligned} \qquad (9)$$

e) Conform condiției, se exprimă unul din grupurile adimensionale în funcție de celelalte, explicitînd în final necunoscuta care interesează — în cazul nostru p_e —, obținîndu-se expresiile:

$$\pi_1 = \text{ct}\ \pi_2^{x_2}\ \pi_3^{x_3}\ \pi_4^{x_4}\ \pi_5^{x_5}$$

$$\frac{p_e}{\omega\eta} = \text{ct} \left(\frac{p_i}{\omega\eta}\right)^{x_2} \left(\frac{a}{H}\right)^{x_3} \left(\frac{h}{H}\right)^{x_4} \left(\frac{D}{H}\right)^{x_5}, \qquad (10)$$

în care x_2, x_3, x_4, x_5 sînt exponenți care trebuie stabiliți pe baza determinărilor experimentale.

Explicitînd în p_e relația (10), se obține relația:

$$p_e = \text{ct} \frac{p_i^{x_2}}{\omega^{x_2-1} \eta^{x_2-1}} \left(\frac{a}{H}\right)^{x_3} \left(\frac{h}{H}\right)^{x_4} \left(\frac{D}{H}\right)^{x_5} \qquad (11)$$

Referitor la materialul de garnisire, pentru care aplicîndu-se teoriile de rezistență, se pot face următoarele dezvoltări:

$$\mu_g = -C_1 \varepsilon_g = -C_1 \frac{H - h}{H} = -C_1 \left(1 - \frac{h}{H}\right) =$$
$$= -C_1 C_2 \frac{h}{H} = C_3 \frac{h}{H} \quad (a) \qquad (12)$$

care, explicitat, dă:

$$\frac{h}{H} = \frac{\mu_g}{C_3} \quad (b).$$

Coeficienții C_1, C_2, C_3 sînt constante depinzînd de elementele constructive și caracteristicile materialului de garnisire.

Înlocuind raportul h/H, conform *12 b*, ecuația (11) capătă forma:

$$p_e = C_c^{\mathrm{I}} \frac{p_i^{x_2}}{\omega^{x_2-1}\,\eta^{x_2-1}} \left(\frac{a}{H}\right)^{x_3} (\mu_g)^{x_4} \left(\frac{D}{H}\right)^{x_5} \quad (13)$$

Ecuația (13) reprezintă ecuația generală care permite calcularea presiunii de etanșare, p_e, funcție de presiunea de etanșat, elementele constructiv-funcționale ale etanșării și caracteristicile materialului de garnisire.

În cazul cînd nu se cunoaște coeficientul de contracție transversală a garniturii μ_g, deci nu se poate introduce ca un parametru al procesului, numărul acestora se reduce, fiind deci $m = 7$, respectiv $n = 3$. Urmînd o cale similară, se obține pentru presiunea de etanșare expresia simplificată:

$$p_e = C_c^{\mathrm{II}} \frac{p_i^{x}}{\omega^{x_2-1}\,\eta^{x_2-1}} \left(\frac{a}{H}\right)^{x_3} \left(\frac{D}{a}\right)^{x_5}. \quad (14)$$

În ipoteza că nu se cunoaște contracția materialului, iar rapoartele h/H și D/a sînt constante în timpul experimentării, ecuația capătă forma simplificată:

$$p_e = C_c^{\mathrm{III}} \frac{p_i^{x_2}}{\omega^{x_2-1}}. \quad (15)$$

Într-o ultimă simplificare, în ipoteza că și turația rămîne constantă, în timpul experimentărilor, se obține relația:

$$p_e = C_c^{\mathrm{IV}} p_i^{x_2}. \quad (16)$$

În cazul arborilor cu mișcări de translație, înșurubare sau static, se urmează aceeași cale, în care parametrul $\omega = 0$ nu mai intervine. Înglobînd termenii ω, η și $\frac{D}{H}$ în constantă, se obține pentru cazul exact (cu considerarea contracției transversale a garnisirii) expresia:

$$p_e = C_c^{\mathrm{V}} p_i^{x_2} \left(\frac{a}{H}\right)^{x_3} (\mu_g)^{x_4}. \quad (17)$$

În același caz, mergînd la o aproximație mai mare, fără considerarea contracției transversale, se obține o expresie simplificată, dată de formula:

$$p_e = C_c^{\mathrm{VI}} p_i \left(\frac{a}{H}\right)^{x_3}. \quad (18)$$

Se observă că, pentru ușurarea calculului, a/H se poate inversa H/a, aceasta ducînd la schimbarea de semn pentru puterea x_3 rezultat în urma determinărilor experimentale.

3. Stabilirea pe cale experimentală a coeficienților x_i, respectiv a unor formule de calcul pentru determinarea presiunii de etanșare — p_e — în cazul arborilor cu mișcare de translație și înșurubare lentă, fără considerarea viscozității fluidului etanșat

Tratarea comparativă cu metodele de calcul tabelar

Acest caz este tipic pentru etanșarea fusurilor armăturilor. Rezultatele teoretico-experimentale ale metodei propuse se compară cu metoda de calcul tabelară, conform [1].

Pentru acest caz se folosește formula (18). Se consideră domeniul cuprins între $p_i = 1 - 64$ kgf/cm^2. În acest caz, deoarece există patru necunoscute, se aleg patru condiții diferite, redate centralizat în tabela 1 [1] (extras din tabela 16.11, p. 270).

Tabela 1

Cazul	p_i	$\frac{H}{a}$	μ_g azbest	K	p_e
1	10,0	5	0,1	2,82	28,2
2	40,0	6	0,07	2,55	102,0
3	5,0	3,5	0,1	2,28	11,4
4	60,0	7	0,07	2,82	169,2

Utilizînd formula (18), se obține sistemul de ecuații:

$$\begin{aligned}
&C.10^{x_2}\left(\frac{1}{5}\right)^{x_3}(0{,}01)^{-x_4} = 28{,}2 \quad (a)\\
&C.40^{x_2}\left(\frac{1}{6}\right)^{x_3}(0{,}07)^{-x_4} = 102{,}0 \quad (b)\\
&C.5^{x_2}\left(\frac{1}{3{,}5}\right)^{x_3}(0{,}1)^{-x_4} = 11{,}4 \quad (c)\\
&C.60^{x_2}\left(\frac{1}{7}\right)^{x_3}(0{,}07)^{-x_4} = 169{,}2 \quad (d)
\end{aligned} \quad (19)$$

Împărțind succesiv sistemul de ecuații prin ecuația c, se obține sistemul redus:

$$\begin{aligned}
&2^{x_2}\left(\frac{3{,}5}{5}\right)^{x_3} 1^{-x_4} = \frac{28{,}2}{11{,}4} \quad (a')\\
&8^{x_2}\left(\frac{3{,}5}{6}\right)^{x_3}(0{,}7)^{-x_4} = \frac{102{,}0}{11{,}4} \quad (b')\\
&12^{x_2}\left(\frac{3{,}5}{7}\right)^{x_3}(0{,}7)^{-x_4} = \frac{169{,}2}{11{,}4} \quad (d')
\end{aligned} \quad (20)$$

Logaritmînd sistemul de ecuații, se obține:

$$\begin{aligned}
&x_2 \log 2 + x_3 (\log 3{,}5 - \log 5) = \log 28{,}2 - \\
&\qquad - \log 11{,}4 \quad (a'')\\
&x_2 \log 8 + x_3 (\log 3{,}5 - \log 6) - x_4 \log 0{,}7 = \\
&\qquad = \log 102{,}0 - \log 11{,}4 \quad (b'')\\
&x_2 \log 12 + x_3 (\log 3{,}5 - \log 7) - x_4 \log 0{,}7 = \\
&\qquad = \log 169{,}2 - \log 11{,}4 \quad (d'')
\end{aligned} \quad (21)$$

Operînd algebric, se obține sistemul de ecuații echivalent, care, rezolvat cu ajutorul formulelor lui Krammer, dă:

$$x_2 = \frac{\Delta x_2}{\Delta} = \frac{-0{,}001194}{-0{,}001125} = 1{,}061333 \quad (a''')$$

$$x_3 = \frac{\Delta x_3}{\Delta} = \frac{0{,}000480}{0{,}001125} = -0{,}426666 \quad (b''') \quad (22)$$

$$x_4 = \frac{\Delta x_4}{\Delta} = \frac{0{,}00911}{-0{,}001125} = -0{,}809777 \, (d''')$$

În continuare se determină constanta C^{IV}, introducînd valorile lui x_2, x_3 și x_4, conform (22), în ecuația (19 *a*) și se obține:

$$C \cdot 10^{1{,}061333} \left(\frac{1}{5}\right)^{-0{,}426666} (0{,}1)^{0{,}809777} = 28{,}2 \quad (23)$$

care, logaritmată și antilogaritmată, dă pentru C^{IV} expresia:

$$\log C = 0{,}900693 \; (a); \quad C = 7{,}956 \; (b) \quad (24)$$

Înlocuind valorile exponenților x_2, x_3, x_4 conform (22) și ale coeficientului C^{IV} conform (24 *b*), se obține pentru intervalul de presiune ales (1—64 kgf/cm^2) formula de calcul al lui p_e, cu coeficienții reali, care are forma:

$$p_{e_{(1-64)}} = 7{,}956 \; p_i^{1{,}061333} \left(\frac{a}{H}\right)^{-0{,}426666} (\mu_g)^{0{,}809777} \quad (25)$$

Calculînd pentru treptele de presiuni standardizate, conform STAS 2250—63, valoarea presiunii de etanșat cu formula teoretică propusă și metoda tabelară conform [1], se obțin erori sub 5%.

Se procedează analog pentru un al doilea interval 64—350 kgf/cm^2 pentru cazurile-tip definite în tabela 2.

Tabela 2

Cazul	p_i	$\frac{H}{a}$	k	μ_g^*	p_e
1	100	5	2,01	0,05	201
2	200	4	1,67	0,03	334
3	160	6	1,81	0,03	289,6
4	320	6,5	1,85	0,13	592,0

* Pentru azbest.

Aplicînd aceeași metodă de calcul, se obține pentru acest interval formula de calcul al lui p_e de forma:

$$p_{e_{(64-350)}} = 3{,}0616 \, p_i^{1{,}008075} \left(\frac{a}{H}\right)^{-0{,}203022} (\mu_g)^{0{,}261954} \quad (26)$$

4. Stabilirea pe cale experimentală a coeficienților x_i, respectiv a unor formule de calcul al presiunii de etanșare —p_e— în cazul arborilor cu mișcări de rotație relativ rapidă, fără considerarea viscozității fluidului etanșat

Tratarea comparativă cu metodele de calcul clasice

Acest caz este tipic pentru etanșările aparatelor de proces din industriile: petrolieră, petrochimică și chimică (reactoare, malaxoare, coloane cu talere rotative etc.), ca și în cazul utilajelor de uz general (pompe centrifuge, turbocompresoare, turbosuflante, omogenizatoare etc.). Rezultatele teoretice experimentale ale metodei propuse se compară cu metodele de calcul propuse (2). Pentru acest caz se folosește formula (14).

S-au experimentat două tipuri de garnituri moi și din materiale plastice, în cadrul a două serii de experimentări.

Experimentarea I

Datele constructive ale experimentării:

Diametrul arborelui, $D = 40$ mm.
Diametrul interior al cutiei de etanșare, $D_i = 60$ mm.
Lungimea nestrînsă a garniturii, $H = 40$ mm.

Lățimea garniturii, $a = \frac{D_1 - D}{2} = \frac{60-40}{2} = 10$ mm.

Material: azbest grafit.

Datele experimentale I. S-a ales un număr de patru încercări ale căror rezultate sînt sistematizate în tabela 3.

Se observă că s-a lucrat cu același tip de garnitură, $\frac{H}{a}$ fiind constant. Se utilizează formula (16) adoptată:

$$p_e = C^{IV} \frac{p_i^{x_2}}{\omega^{x_2-1}} = C^{IV} \frac{p_i^{x_2}}{n^{x_2-1}} .$$

Este necesar să se determine C^{IV} și x_2. Se formează sistemul:

$$10 = C^{IV} \frac{5{,}5^{x_2}}{1\,450^{x_2-1}} \quad (a)$$

$$30 = C^{IV} \frac{25^{x_2}}{1\,250^{x_2-1}} \quad (b) \quad (27)$$

Prin împărțire, se obține:

$$\frac{1}{3} = \left(\frac{5{,}5}{25}\right)^{x_2} \left(\frac{1\,250}{1\,450}\right)^{x_2-1} \quad (28)$$

și, operînd algebric asupra ecuației (28), se obține în final:

$$x_2 = 0{,}750614 \quad (29)$$

$$C^{IV} = 0{,}45277$$

Tabela 3

Exp.	r_i	r_e	n_i, rot./min
1	5,5	10	1 450
2	13,0	16,5	1 400
3	18,0	23,0	1 300
4	25,0	30,0	1 250

Înlocuind valorile lui x_2 și C^{IV}, conform (29), în ecuația (26), aceasta capătă forma:

$$p_e = 0{,}45277 \frac{p_i^{0,750614}}{n^{0,750614-1}} = \quad (a)$$

$$= 0{,}45277 \frac{p_i^{0,650714}}{n^{-0,249386}} \quad (b) \qquad (30)$$

$$p_e = 0{,}45277 \; p_i^{0,750614} \; n^{0,249386} \quad (c)$$

Pentru acest interval și material, în lucrarea [2] se indică, pentru calculul presiunii de etanșare, formula:

$$p_e = \left(\sqrt{p_i} + \frac{m}{2}\right)^2, \qquad (31)$$

unde $m = H/a$ este numărul de inele.

Aplicînd această formulă pentru elementele dimensional-funcționale ale garnisirii noastre, și anume pentru presiunea de etanșat medie, $p_i = 13$ kgf/cm², $m = H/a = 40/10 = 4$, se obține pentru presiunea de etanșare valoarea:

$$p_e = \left(\sqrt{13} + \frac{4}{2}\right)^2 = 30{,}6, \qquad (32)$$

față de valoarea:

$$p_e = 0{,}452777 \cdot 13^{0,750614} \cdot 1400^{0,249386} =$$
$$= 18{,}82 \simeq 19 \qquad (33)$$

Experimentarea a II-a

Datele constructive ale experimentării:

Diametrul arborelui, $D = 40$ mm.

Diametrul interior al cutiei de etanșare, $D_i = 66$ mm.

Lungimea etanșării, $H = 45$ mm.

Lățimea garniturii, $a = \dfrac{D_1 - D}{2} = a =$

$$= \frac{66 - 40}{2} = 13 \text{ mm.}$$

Materialul: polietilenă aminosodică, ICECHIM.

Datele experimentărilor. Deoarece turația a rămas constantă, numărul necunoscutelor este egal cu trei.

S-a executat un număr de trei încercări, ale căror rezultate sînt indicate în tabela 4.

Se utilizează formula (16), obținîndu-se sistemul:

$$16{,}6 = C^{IV} \; 6^{x_2}$$

$$26{,}6 = C \quad 12^{x_2} \qquad (34)$$

Tabela 4

Exp.	p_i	n_i, rot./min	p_e
1	6	1 300	16,6
2	8	1 300	20,0
3	12	1 300	26,6

— Prin împărțire, se elimină C^{IV} și se obține:

$$\frac{26{,}6}{16{,}6} = \left(\frac{12}{6}\right)^{x_2} \qquad (35)$$

— Urmînd aceeași cale de calcul ca în cazul precedent, se obține:

$$x_2 = 0{,}678 \quad ; \quad C^{IV} = 4{,}9263 \qquad (36)$$

Înlocuind valorile lui x_2 și C^{IV}, conform ecuației (36), în ecuația (26), se obține:

$$p_{e\,(1-12)} = 4{,}9263 \; p_i^{0,678} \qquad (37)$$

— Se verifică valorile coeficienților C și x_2 ai ecuației (37), calculînd presiunea de etanșare teoretică — p_e — cu formula (18) și comparînd-o cu presiunea real obținută în experimentarea a doua $p_e = 8$ (kgf/cm²):

$p_e = 4{,}9263$; $p_i^{0,678} = 4{,}9263 \cdot 8^{0,678} = 20{,}176 \simeq 20$.

5. Concluzii

Concluziile ce se pot trage din cele expuse în această lucrare sînt, pe scurt, următoarele:

— Lucrarea stabilește o bază teoretică de calcul al etanșărilor prin garnisiri cu materiale moi.

— În lucrare sînt finalizate formule de calcul pentru presiunea de etanșare în cazul garnisirilor curent întîlnite în practică (arbori rotitori la turații medii și mari, arbori cu rotiri în elice la turații mici).

Pentru cele două cazuri se dau formule de calcul pentru situațiile speciale.

— Pentru dezvoltarea acestui calcul se folosește o cale puțin utilizată în construcția de mașini.

— Pentru cazul etanșărilor prin garnisire a axelor cu mișcări sistem șurub, la turații mici (cazul armăturilor), s-au stabilit formule analitice acoperind domeniul presiunilor nominale $p_n = 1-350$ kgf/cm², permițînd calculul presiunii — p_e — pentru orice valori ale parametrilor p_i, a/H, precum și pentru orice material. În acest ultim caz trebuie efectuate experimentări pentru diverse materiale în scopul determinării coeficienților C^V, x_2, x_3, x_4, folosiți în ecuația (17).

— Pentru cazul etanșărilor prin garnisire a axelor cu mișcări de rotație la turații medii și ridicate, se constată că formulele teoretice, stabilite considerînd toți parametrii, sînt mai precise decît formulele clasice cunoscute în literatura de specialitate.

— Într-un domeniu limitat, acoperit de determinările experimentale, s-a constatat că presiunile de etanșare calculate cu metoda propusă dau valori mai mici cu 30% decît metodele folosite în literatură.

— Este necesar să se efectueze un număr mai mare de experimentări, în condițiile includerii tuturor parametrilor procesului, stabilind ecuații cu coeficienți numerici care să acopere întreaga gamă de presiuni nominale, turații și materiale.

În cele expuse în această lucrare nu au fost abordate problemele calculului momentului rezistent și al puterii consumate în etanșările radiale de tipul cu materiale garnisire moi.

Bibliografie

1. Alexandrescu, F. și Stelian, N. Conducte și armături, București, 1963.
2. Renert, M. Calculul și construcția utilajului chimic, Editura didactică și pedagogică, 1964.

C. Ceauşelu

INSTALAŢIE AUTOMATĂ DE ÎNCĂRCAT BUTOAIE

În multe ramuri industriale, materialele pulverulente sau granuloase trebuie să fie încărcate în butoaie. Asemenea situaţii apar în industria coloranţilor, a sodei, a cărbidului etc. În scopul sporirii productivităţii muncii şi al eliberării omului de o muncă grea, în medii cu mult praf şi zgomot, a fost proiectată, executată şi pusă în funcţiune o instalaţie automată de ambalat materiale granuloase în butoaie.

Elementul principal al instalaţiei este maşina de încărcat materialul în butoi, care a fost proiectată pentru a funcţiona în condiţii deosedit de grele, cum sînt cele din industria carbidului. La instalaţia existentă, încărcarea se face în butoaie de 100 kg capacitate carbid, cu granulaţia variind între 4 şi 80 mm; ea se poate adapta uşor pentru oricare alt tip de material şi pentru cantitatea ce trebuie încărcată.

Pentru Combinatul chimic Tîrnăveni, unde au fost montate mai multe maşini de ambalat, lanţul utilajelor este compus din următoarele elemente: agregatul automat de cîntărire, buncărul cu alimentator oscilant, maşina automată de încărcat butoaie şi transportorul cu role (fig. 1).

Instalaţia mai este echipată cu un sistem de ventilaţie, care are rolul de a aspira praful degajat.

Maşina, care este elementul central, împreună cu restul agregatelor au fost automatizate astfel încît s-a obţinut un sistem perfect sincronizat, controlat şi comandat de la un tablou de comandă.

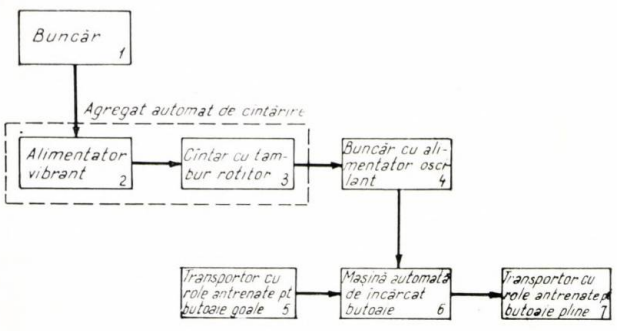


Fig. 1. Schema-bloc a instalaţiei automate de încărcat butoaie.

Datorită mediului exploziv ce poate apărea în încăpere fie din cauza gazelor degajate, fie din cauza prafului, s-a luat măsura ca elementele electrice plasate în hala de încărcat să fie introduse în panouri sau cutii metalice, insuflate continuu cu un gaz inert sau cu aer.

În cele ce urmează se vor prezenta pe scurt agregatele instalaţiei, insistîndu-se în mod deosebit asupra maşinii de ambalat şi a automatizării instalaţiei.

Agregatul automat de cîntărire este compus dintr-un cîntar cu tambur rotitor şi un alimentator vibrant (fig. 2).

Funcţionarea decurge în modul următor: alimentatorul vibrant este acţionat de un electromagnet care poate imprima oscilaţii cu amplitudini variabile în două trepte. Iniţial, cînd se începe încărcarea tamburului cîntarului, amplitudinile oscilaţiilor sînt mari, pentru a asigura un debit mare de material în scopul scurtării timpului de încărcare. Către finele perioadei de încărcare, pentru a avea precizie, oscilaţiile au amplitudine mică, asigurînd un debit redus de material. Tamburul în care se cîntăreşte materialul, cu ajutorul unui sistem de pîrghii pe care se fixează cantitatea ce trebuie cîntărită, comandă alimentatorul oscilant (cele două amplitudini de încărcare) prin intermediul unor microcontacte ($b1$ şi $b2$); în final, cînd tamburul este încărcat la sarcina fixată, se comandă automat oprirea alimentatorului şi rotaţia cu 360°, pentru ca în timpul ei să se evacueze materialul cîntărit. În timpul rotaţiei, tamburul acţionează alte contacte ($b3$), prin intermediul unei came, asigurîndu-se astfel revenirea în poziţia iniţială în care se comandă reînceperea ciclului de cîntărire.

Materialul este golit din tambur într-un buncăr cu alimentator oscilant, care, la rîndul său, îl trimite în butoiul fixat pe maşina de încărcat. Agregatul de cîntărire este livrat de firma Librawerk — Pelz & Nagel K.G. Braunschweig. Funcţionarea automată a agregatului va fi precizată mai amănunţit la descrierea automatizării instalaţiei.

Forma constructivă a maşinii de ambalat a rezultat în urma mai multor încercări prealabile, deoarece, pentru materialele cu granulaţie mare, încărcarea

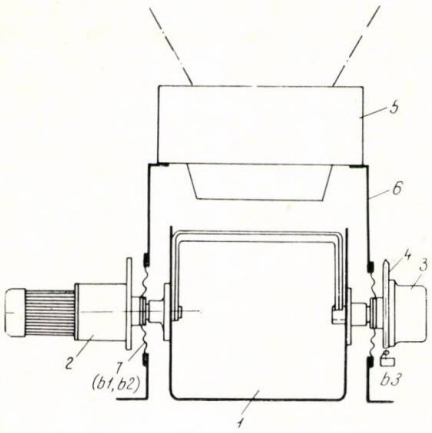


Fig. 2.Agregat automat de cîntărire:

1 — tambur rotitor; *2* — electromotor cu reductor; *3* — cuplaj pentru rotaţie; *4* — camă de atacă microcontactul *b*3; *5* — alimentator vibrant; *6* — carcasa cîntarului; *7* — sistemul ce rezemare pentru cîntărire, împreună cu microcontactele *b*1 şi *b*2.

într-un butoi de o anumită dimensiune nu se poate face fără precauţii speciale. Mărirea dimensiunilor butoiului duce la un consum sporit de tablă, care uneori nu este de neglijat. Micşorarea granulaţiei produsului ambalat nu se poate face, deoarece ea este în cele mai multe cazuri o carateristică determinantă a calităţii. Pentru aceste motive a fost necesar ca în timpul ambalării butoiul să fie rotit şi scuturat pe maşină.

Rotirea asigură distrugerea conului de material ce se formează în timpul încărcării, lucru important în special în faza finală a umplerii butoiului. Vibrarea permite tasarea materialului, în scopul reducerii la minimum a spaţiilor goale dintre granulele de material. La materialele pulverulente se asigură o bună tasare a materialului şi o folosire integrală a capacităţii de încărcare a butoiului.

Alimentatorul oscilant, maşina automată de încărcat butoaie şi transportorul cu role antrenate sînt prezentate în figura 3, pe care se pot vedea elementele importante ale maşinii şi se poate înţelege şi funcţionarea instalaţiei.

După cum rezultă din figura 3, maşina poate fi împărţită funcţional în următoarele subansamble sau sisteme: *a)* sistemul de aducere a butoiului gol şi evacuare a celui plin de pe maşină; *b)* sistemul de fixare a butoiului pe maşină; *c)* sistemul de antrenare în mişcarea de rotaţie şi vibraţie a butoiului pe maşină; *d)* conductele pneumatice, robinetul acţionat electromagnetic, elementele de comandă electrică.

Maşina este intercalată în fluxul unui transportor cu role antrenate, care aduce butoaiele goale la încărcat şi le preia pe cele pline.

Urmărind succesiunea operaţiilor din ciclul de funcţionare, se va putea descrie pe scurt fiecare din sistemele amintite.

La începerea ciclului de funcţionare este acţionat robinetul electromagnetic cu trei căi, *V*1 (fig. 3), care trimite aer la servopistoanele *10*, pentru a ridica rolele de fixare a butoiului, la servopistoanele *3* (fig. 4), care ridică inelul crenelat la interior la nivelul transportorului cu role antrenate şi la servopistoanele *2* şi *3* (fig. 3).

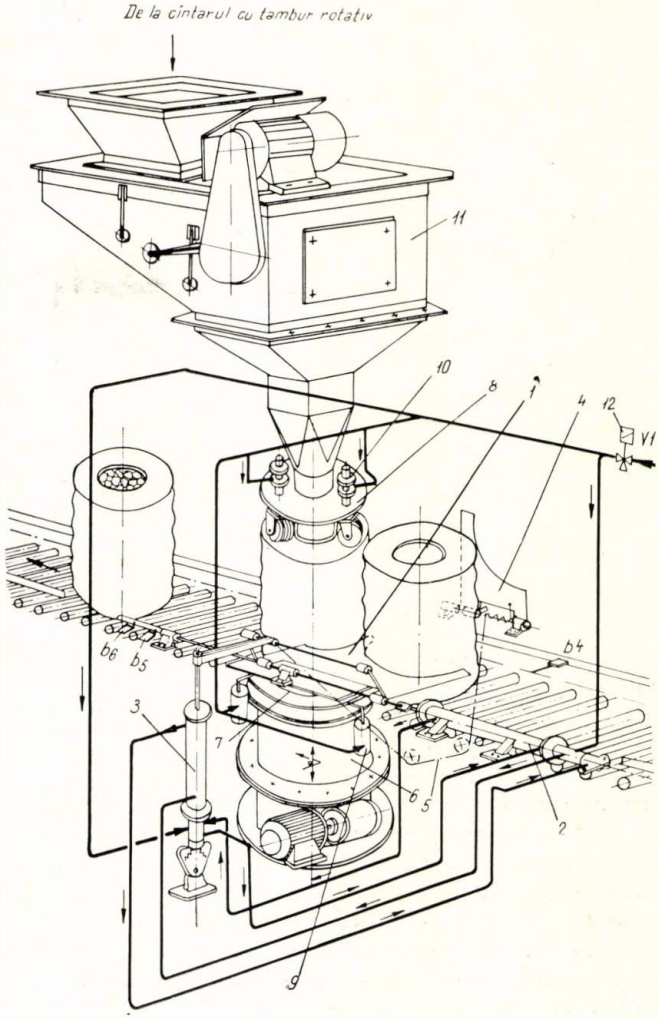


Fig. 3. Maşina automată de încărcat butoaie:

1 — pieptenele care aduce butoiul gol şi-l evacuează pe cel plin; *2* — servopistonul pneumatic orizontal pentru cursa de translaţie a pieptenului; *3* — servopistonul vertical pentru cursa de rotaţie cu 90° a pieptenului; *4* — opritorul butoaielor goale, acţionat prin lanţ de pieptene: *5* — lanţul pentru rotaţia cu 90° a opritorului, spre poziţia orizontală, revenirea verticală făcîndu-se sub influenţa unor resorţi; *6* — batiul maşinii cu electromotorul, sistemul de rotaţie şi vibraţie al butoiului; *7* — masa maşinii; *8* — inelul superior cu rolele de fixare a butoiului pe maşină şi servopistoanele pneumatice de ridicare şi coborîre a rolelor; *9* — servopistoanele de acţionare a coroanei crenelate la interior, pentru ridicarea butoiului plin ce trebuie evacuat de pe maşină, la nivelul rolelor transportorului; *10* — servopistoanele de acţionare a rolelor de fixare; *11* — alimentator oscilant; *12* — robinet cu trei căi, acţionat cu electromagnet; *b*4, *b*5, *b*6 — microîntrerupătoare.

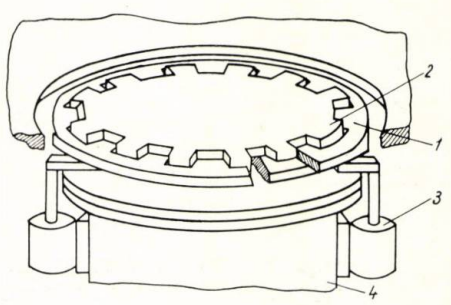


Fig. 4. Masa maşinii pe care este aşezat butoiul:

1 — inelul crenelat la interior; *2* — platanul crenelat la exterior; *3* — servopistoane pentru ridicarea inelului 1; *4* — batiul maşinii.

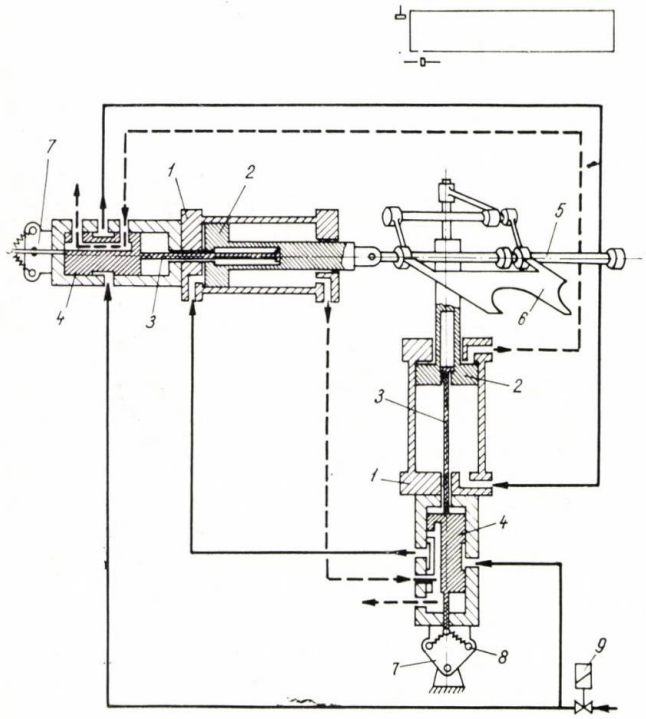


Fig. 5. Sistemul de servopistoane pneumatice pentru deplasarea butoaielor pe mașină:

1 — cilindru; *2* — piston; *3* — tije; *4* — sertar; *5* — axă de antrenare a pieptenului; *6* — pieptene; *7* — articulația de fixare; *8* — sistem de resoarte pentru blocare în pozițiile extreme.

La începutul ciclului, servopistoanele (fig. 5) trebuie să aibă pistoanele și sertarele în partea interioară a cilindrilor. În această poziție, pieptenele *1* (fig. 3) este așezat vertical, iar opritorul *4* orizontal.

Aerul introdus în servopistonul *3* deplasează spre exterior pistonul (și sertarul) pentru a aduce pieptenele în poziția orizontală; prin intermediul lanțului, opritorul *4* este ridicat. În această poziție sînt redate servopistoanele în figura 5.

Sertarul distribuitor *4* (fig. 5) trimite aerul la cilindrul servopistonului orizontal, care deplasează pistonul spre exterior și, o dată cu el, prin axa *5* și pieptenele *6*. Acesta din urmă împinge butoiul plin de pe mașină, aducînd altul gol. La finele cursei, sertarul servopistonului orizontal asigură trimiterea aerului la servopistonul vertical, pentru a deplasa pistonul spre interiorul cilindrului și, o dată cu el, și sertarul. Pieptenele va fi ridicat, iar opritorul coborît, pentru ca butoaiele goale aduse de transportor să nu fie împinse pe mașină. Sertarul din cilindrul vertical va dirija aerul la servopistonul orizontal, deplasîndu-i pistonul și sertarul spre partea interioară și, o dată cu acesta, pieptenul va fi deplasat, vertical, spre poziția inițială.

În această situație, sistemul de comandă automat acționează robinetul *V* 1, care oprește trimiterea aerului comprimat, astfel încît ciclul se oprește. Microcontactele *b*4, *b*5 și *b*6 (fig. 3) sesizează prezența butoiului gol la intrare în mașină, începutul cursei de translație, terminarea și revenirea în poziția inițială a pieptenului, comunicînd aceste date unei memorii care comandă temporizat începerea ciclului de încărcare.

La întreruperea aerului comprimat, rolele de fixare a butoiului coboară sub acțiunea unor resoarte aflate în servopistoanele *10* (fig. 3). De asemenea coboară și inelul crenelat la interior, datorită evacuării aerului din servopistoanele *9*, butoiul așezîndu-se la sfîrșit pe platoul crenelat la exterior (fig. 4).

La începutul ciclului de încărcare se comandă automat răsturnarea tamburului cîntarului, alimentatorul oscilant și sistemul de rotație și vibrație al butoiului pe mașina de încărcat.

Acest ultim sistem al mașinii este alcătuit dintr-un electromotor ce acționează un angrenaj cu melc și o roată melcată la care este fixat rigid un disc ce susține un cilindru. În mișcarea de rotație în jurul axului, cilindrul antrenează un sistem de arbori cotiți și roți conice satelite. Prin intermediul unei coroane conice dințate, sateliții imprimă arborilor cotiți o mișcare de rotație; cu ajutorul unor biele, arborii asigură o mișcare de vibrație a mesei mașinii pe care este așezat butoiul. Mișcarea de rotație este imprimată mesei de către cilindrul metalic menționat.

Începerea ciclului de încărcare are loc după ce servopistonul orizontal a revenit în poziția inițială, iar palpatorul *b*4 a sesizat prezența unui butoi gol adus pe mașină. Cu un sistem de memorie și un temporizator cu timpi ajustabili se comandă, după terminarea încărcării, oprirea alimentatorului oscilant *11* (fig. 3) și a electromotorului care imprimă butoiului mișcarea de rotație și vibrație. În același timp se comandă, prin robinetul *12*, ciclul de evacuare a butoiului plin de pe mașină și aducerea unui butoi gol.

La ieșirea din mașină butoiul este preluat de transportorul cu role antrenate și trecut pentru verificare pe un cîntar de plus-minus, intercalat în transportor și prevăzut pe platforma de cîntărire cu role libere, neantrenate. În final, i se aplică butoiului un capac, cu ajutorul unui dispozitiv pneumatic.

Debitul mașinii este de minimum 80 de butoaie pe oră a 100 kg.

În cele ce urmează se prezintă pe scurt, în schema de principiu a automatizării (fig. 6), funcționarea automată a întregii instalații.

Schema nu cuprinde toate comenzile și semnalizările existente în instalație.

Succesiunea operațiilor este următoarea:

Tamburul cîntarului fiind gol, se începe încărcarea lui cu ajutorul alimentatorului vibrant. Alimentarea contactorului *C*2 duce, prin închiderea contactelor *2 C*2, *4 C*2, la punerea în funcțiune a vibratorului, care imprimă o anumită frecvență și amplitudine jgheabului alimentator. Cînd tamburul s-a încărcat aproximativ cu 90 kg, se închide microcontactul *b*1 (fig. 2), acționat de o pîrghie a sistemului de cîntărire.

Alimentarea releului *d*1, prin *1 d*1 și *2 d*1, duce la întreruperea alimentării lui *C*2 și alimentarea contactorului *C*3, care, prin *2 C*3 și *4 C*3, asigură alimentarea vibratorului cu o tensiune mai mică decît cea precedentă, modificîndu-i astfel amplitudinea vibrațiilor. Tamburul se alimentează cu un debit mic. În momentul cînd tamburul cîntarului s-a încărcat cu cele 100 kg, prin sistemul pîrghiilor de cîntărire se închide un al doilea microcontact *b*2. Prin alimentarea releului *d*2 se închide circuitul de alimentare al lui *d*4, prin *1 d*2. Se deschide *2 d*4, care prin *C*2 și *C*3 comandă oprirea vibratorului și deci a alimentării.

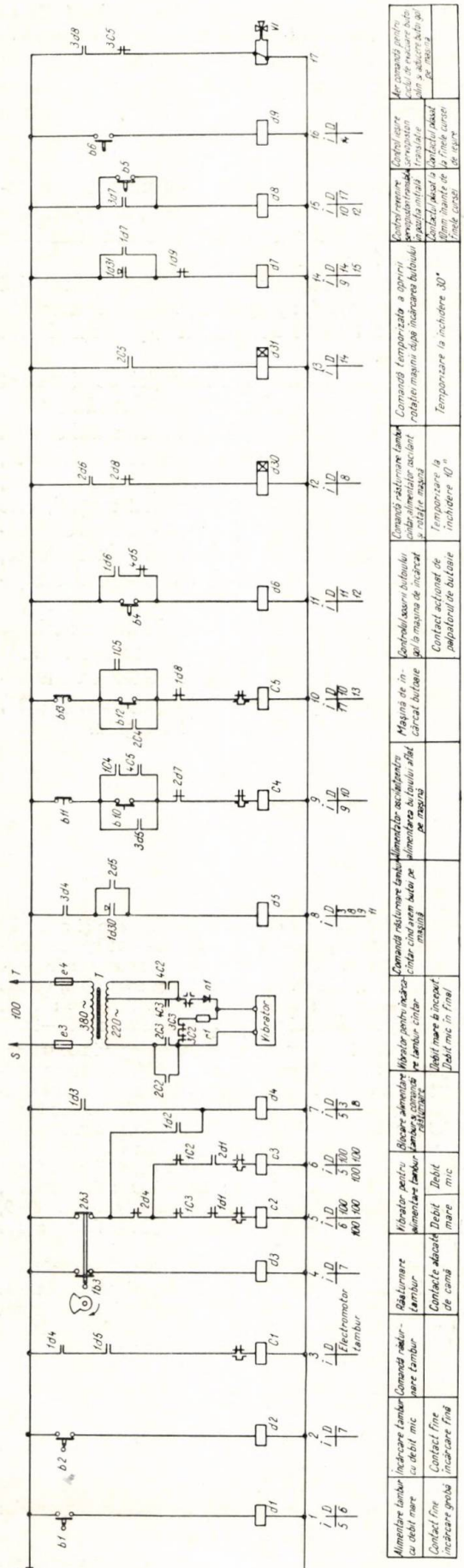


Fig. 6. Schema electrică de principiu a automatizării.

Circuitul contactorului *C*1 al electromotorului de rotație al tamburului cîntarului, prin *1 d*4 are confirmată încărcarea; mai așteaptă o ultimă comandă de la mașina de încărcat, prin *1 d*5. Cînd și aceasta este dată, *C*1 anclanșează circuitul motorului tamburului. Prin cama *4* (fig. 2) se acționează microcontactul *b*3, care închide pe *1 b*3 și deschide pe *2 b*3. Alimentarea releului *d*4, prin *1 d*3, asigură menținerea alimentării releului *d*4. Printr-o construcție specială a lui *d*4 nu este permisă închiderea lui *2 d*4 în fracțiunea de timp în care *2 b*3 s-a deschis, iar *1 b*3 nu este închis; în acest fel contactorul *C*2 nu primește impuls.

În cursul rotației cu 360°, tamburul se descarcă. Se deschide întîi *b*2. Releul *d*2 pierde alimentarea și, ca urmare, contactul *1 d*2 se deschide. Se deschide și contactul *b*1; *d*1 pierzînd alimentarea, contactele *1 d*1 și *2 d*1 își iau poziția din schemă. Cînd tamburul ajunge în poziția inițială, cama asigură închiderea lui *2 b*3 și deschiderea lui *1 b*3. Ciclul de încărcare a tamburului poate fi reluat, deoarece *1 d*3 se deschide, iar *2 d*4 se închide.

Materialul ajunge din tamburul *1* (fig. 2) al cîntarului în alimentatorul *4* (fig. 1), respectiv *11* (fig. 3). Transportorul cu role antrenate *5* (fig. 1) aduce butoaiele goale spre mașină. Butoiul gol, care este adus la încărcat, atacă contactul *b*4 prin intermediul unui palpator, fiind oprit apoi de opritorul *4* (fig. 3), care este coborît. Microcontactul *b*4 dă numai un impuls; releul *d*6 își automenține alimentarea prin *1 d*6. Prin *2 d*6 alimentează releul de timp *d*30 care își închide contactul *1 d*6 după 9—10 s. Acest timp este necesar pentru evacuarea butoiului plin de pe mașină, aducerea celui gol sub gura de alimentare de la utilajul *11* (fig. 3) și revenirea servopistonului orizontal în poziția inițială.

Dacă tamburul cîntarului este încărcat, atunci *3 d*4 este închis. Se alimentează *d*5, care se autoreține prin *2 d*5, iar prin *4 d*5 taie alimentarea lui *d*3. Se deschide *2 d*6 și, ca urmare, se deschide și *1 d*30.

Alimentarea bobinei releului *d*5 arată că avem tamburul cîntarului încărcat, iar butoiul gol a ajuns pe mașină, în dreptul gurii de încărcare, fiind fixat pe placa rotitoare prin intermediul sistemului pneumatic. Releul *d*5, prin *1 d*5, asigură alimentarea lui *C*1 care anclanșează electromotorul de răsturnare a cupei cîntarului, iar prin *3 d*5 închide circuitul contactorului *C*4 al alimentatorului oscilant *4* (fig. 1), care se autoreține prin *1 C*4. Prin contactul *2 C*4 se alimentează bobina contactorului *C*5, care se autoreține prin *1 C*5. Prin el se asigură ciclul de rotație și vibrație a butoiului pe mașină, în cursul încărcării. Prin contactul *2 C*5 se alimentează bobina releului de timp *d*31, care controlează timpul de încărcare. După 30 de secunde, timp suficient pentru ca butoiul să se încarce pe mașină, se închide contactul *1 d*31. Releul *d*7 se alimentează și prin *2 d*7 oprește funcționarea alimentatorului oscilant, iar prin *3 d*7 alimentează releul *d*8.

Prin *1 d*8 se oprește funcționarea electromotorului mașinii, iar prin *3 d*8 se alimentează robinetul cu trei căi cu comandă electromagnetică, *V*1. Acesta este alimentat numai dacă mașina de ambalat s-a oprit din rotație (*3 C*5 închis). Se trimite aer comprimat în sistemul de acționare al mașinii, declanșîndu-se ciclul pneumatic. Se ridică placa de fixare *8* (fig. 3) și, de

asemenea, se ridică platoul crenelat pe care este așezat butoiul (*2*, fig. 4) comandat de servopistoane (*9*, fig. 3, respectiv *3*, fig. 4).

Prin servopistonul *3* se rabate furca *1*, ridicîndu-se opritorul *4* (fig. 3). Se trimite prin distribuitorul servopistonului *3*, aer comprimat la servopistonul *2*, care împinge butoiul de pe mașină, aducînd altul gol. După ce tija servopistonului *2* a parcurs 10 mm, ea atacă și închide contactul *b*5. Pistonul își termină cursa de ieșire, la finele ei tija atacînd contactul *b*6. Servopistonul *2*, la finele cursei, prin distribuitorul său comandă servopistonul *3*, care ridică furca. La finele cursei, distribuitorul servopistonului *3* comandă aerul la servopistonul *2*, care se deplasează spre poziția inițială.

Contactul *b*6 alimentează pentru scurt timp releul *d*9, care prin *1 d*9 taie alimentarea lui *d*7. Se închide *2 d*7, deschizîndu-se *1 d*7 și *3 d*7.

Releul *d*8 continuă să se autoreție prin *b*5. Dacă servopistonul *2* a ajuns în poziția inițială, atunci *b*5 se deschide iar *d*8 pierde alimentarea. Prin *3 d*8 se taie alimentarea lui *V*1 pentru ca servopistonul *2* să nu reînceapă ciclul. Se închide contactul *2 d*8, iar *d*30 poate comanda ciclul de încărcare a mașinii. De asemenea, prin *1 d*8 care se închide, mașina poate fi comandată. Se observă că mașina poate reîncepe ciclul de încărcare. Dacă în cursul încărcării electromotorul mașinii s-a oprit, datorită declanșării contactorului *C*5, atunci releul de timp *d*31 pierde alimentarea și nu mai comandă, prin *d*7 și *d*8, sistemul pneumatic de evacuare a butoiului. De asemenea, prin *4 C*5 se oprește și alimentatorul oscilant.

Se observă că ciclul cîntarului este independent de al mașinii. Cînd tamburul cîntarului este plin, se poate declanșa funcționarea mașinii. Cupa cîntarului nu poate fi răsturnată decît dacă mașina este pregătită să primească materialul cîntărit.

Instalația mai este completată cu un sistem automat de dirijare a butoaielor încărcate, la ieșirea din transportorul cu role antrenate, ce le evacuează de la mașina de încărcat.

Procesul este controlat printr-o schemă mnemonică de la un tablou central, agregatele putînd fi comandate și manual de la tabloul de comandă, precum și prin comenzi locale.

În scurta prezentare a instalației de încărcat butoaie cu produse granuloase s-a căutat să se arate în special principiile de funcționare. Elementul central și cel mai important, care este o realizare românească, este mașina de încărcat butoaie. Așa cum s-a arătat, o asemenea instalație, compusă din 12 mașini, este în funcțiune. În urma unor îmbunătățiri aduse elementelor de detalii, de către uzina ce le exploatează, instalația funcționează în prezent în condiții mulțumitoare.

În afara elementului economic, și anume acela al creșterii productivității muncii, instalația a mai realizat un lucru important: a creat posibilitatea ca muncitorii să nu mai lucreze în condiții de zgomot și praf, scutindu-i și de o muncă deosebit de grea.

BREVETE

Pastă de șlefuit pelicule de lac și procedeu de preparare a pastei

Brevet al Republicii Socialiste România nr. 43859
Titular: Ministerul Industriei Chimice
Autori: **Jancta Cornea, Elisabeta Lascu, P. Georgescu** și **T. Rus**
Data înregistrării: 11.09.1964
Data publicării: 04.06.1966
Dosar: O.S.I. nr. 48506
Cl.: 80 b, 11/10

Invenția se referă la o pastă de șlefuit pelicule de lac constituită dintr-o emulsie apoasă obținută din nesaponificabil rezultat la oxidarea parafinei, în care se înglobează diatomită calcinată la 1 000°C, amoniac, glicerină și white-spirit, care poate fi utilizată pentru obținerea finisării luciu-oglindă la lustruirea mobilei cu mijloace mecanizate.

Procedeul pentru obținerea pastei abrazive constă din amestecarea nesaponificabilului la cald și sub agitare cu acizi grași sintetici cu C_{10-20} saponificați parțial cu soluție de NaOH, apoi se diluează cu apă, emulsiei formate adăugîndu-i-se diatomită, soluție de amoniac 25%, glicerină și apoi white-spirt, după fiecare adaos amestecul omogenizîndu-se.

Aplicarea invenției se realizează după cum urmează:

Într-un vas închis, prevăzut cu manta de încălzire și agitator elice cu turație 1 500 rot/min — se introduc 80—150 kg nesaponificabil rezultat la oxidarea parafinei și care este compus dintr-un amestec de parafine, alcooli grași primari și secundari, cetone superioare secundare și aldehide superioare. Apoi se adaugă 10—15 kg acizi grași sintetici cu C_{10-20} se încălzește la 80—90°C și după topirea masei se pornește agitarea, adăugîndu-se treptat 10—12 kg soluție de hidroxid de sodiu 10%, pentru saponificarea parțială a acizilor grași sintetici. Săpunul rezultat constituie emulgatorul pentru nesaponificabilul utilizat. Sub încălzire la 80°C și agitare continuă, se adaugă treptat apa necesară cu temperatura de 80°C, obținîndu-se emulsia cu un conținut de 30—35% substanțe solide. În aceleași condiții se adaugă respectînd strict ordinea indicată: 200—300 kg diatomită, soluție de amoniac 25% pînă la atingerea *p*H-ului 8—9, 30—40 kg glicerină și 30—40 kg white-spirt, după fiecare adaos amestecul omogenizîndu-se.

Emulsia apoasă de nesaponificabil, stabilizată cu alcoolii grași primari și secundari și cu cetonele superioare pe care le conține, asigură pastei o onctuozitate specifică și împiedică lipirea ei pe suprafața peliculei. Răcirea peliculelor de lac în timpul șlefuirii este asigurată prin evaporarea amoniacului. Glicerina introdusă în pastă împiedică uscarea acesteia pe pelicule sau benzi în timpul șlefuirii, iar pentru degresare se adaugă o cantitate oarecare de white-spirt. Diatomita utilizată ca material abraziv conținînd diatomee de tipul *coscinodiscus* și *stictidiscus* se calcinează la 1 000°C și se sortează la granulația necesară care poate corespunde sitelor cu 6 800, 10 000, 15 000 sau 17 000 ochiuri/cm^2.

Pasta de șlefuit conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— este stabilă în timp;
— este perfect miscibilă cu apa;
— asigură obținerea luciului oglindă al peliculelor de lac prin șlefuire cu mijloace mecanizate.

V. Dicher

IMPORTANȚA CALITĂȚII MATERIILOR PRIME ÎN TEHNOLOGIA FABRICĂRII CARBIDULUI

Carbura de calciu a fost obținută pentru prima dată în 1862, pe cale de laborator; abia în 1892 s-au pus bazele unui procedeu industrial, și anume prin obținerea în cuptoare electrice, din var și cărbune, prima uzină construindu-se în anul 1895. Ca primă utilizare este menționată folosirea acetilenei rezultate din carbid drept gaz de iluminat. Mai tîrziu, F r a n k a propus o nouă utilizare a carbidului, și anume pentru fabricarea cianamidei ($CaCN_2$) folosită ca îngrășămînt. În ultima vreme, în afară de sudura metalelor, acetilena este folosită și ca materie primă în diferite sinteze organice: sinteza neoprenului, a dizolvanților clorurați, PVC, poliacetatului de vinil, nitraților acrilici, pentru fabricarea melaminei etc.

Puritatea acetilenei rezultate din carbid a fost totdeauna o problemă importantă. Sulful și fosforul sînt tolerați numai ca urme. Fosforul prezent ca fosfină (PH_3) în acetilenă poate duce la aprinderea spontană a acesteia.

De aceea, în sinteza chimică modernă se procedează la purificarea acetilenei; costul acestei purificări poate fi redus printr-un control mai riguros al materiilor prime folosite la fabricarea carbidului. Aceste două impurități (P și S) sînt legate în materia primă sub formă de compuși organici sau anorganici.

În ultimul timp, atenția producătorilor de carbid a fost atrasă, din punct de vedere economic, de fabricarea carbidului din cărbune prin procedeul termic. În anumite condiții economice, acest procedeu poate fi mai avantajos decît cel electrotermic.

Principala concurență se face carbidului prin fabricarea acetilenei din gaze naturale sau din gazele de petrol. Aceste procedee au cîștigat o largă întrebuințare în ultimii ani.

Pentru a putea analiza influența calității materiilor prime asupra procesului de fabricare a carbidului și calității acestuia, este necesară o privire de ansamblu asupra materiilor prime utilizate.

În fabricarea carbidului se utilizează:

— varul, ca oxid de calciu;

— material cărbunos.

Oxidul de calciu

Oxidul de calciu se obține pe cale industrială prin descompunerea carbonatului de calciu în diferite tipuri de cuptoare, la temperaturi cuprinse între 1 050 și 1 150°C.

Se poate folosi și piatra de var brută sau varul stins drept materie primă pentru obținerea carburii de calciu, calcinarea pietrei de var efectuîndu-se în însuși cuptorul de topire. Aceasta implică însă un consum mărit de energie electrică necesară descompunerii prealabile a carbonatului în oxid de calciu. În afară de aceasta, CO_2 degajat în tot timpul calcinării pietrei de var atacă cocsul din șarjă, precum și electrozii, ceea ce atrage după sine o creștere a consumului de cocs și electrozi.

În industria chimică, unde se utilizează carbidul pentru producerea acetilenei în aparatele generatoare uscate, pulberea de $Ca(OH_2)$ este evacuată continuu pentru efectuarea recirculării acestui hidroxid de calciu în procesul de fabricare a carbidului. Unele uzine folosesc hidroxidul sub forma unor brichete care contribuie în proporție de aproximativ 50% la componentul var din șarjă.

Varul necesar fabricării carbidului trebuie să fie sub formă de bulgări, cu conținut minim de praf, arderea să fie cît mai completă; oxidul obținut trebuie să aibă un conținut de maximum 2% $CaCO_3$. Arderea prea avansată nu este dăunătoare fabricării carbidului; de aceea uzinele de carbid preferă să fabrice un var supraars, pentru a avea cît mai puțin calcar în varul introdus în fabricație.

Pentru obținerea unui var corespunzător cerințelor exigente ale fabricării carbidului, este necesar un calcar cu următoarea compoziție:

$CaCO_3$ minimum 97—98%; MgO maximum 1%; SiO_2 maximun 1%;

R_2O_3 (Fe_2O_3 + Al_2O_3) maximum 1%; P maximum 0,008%;

S maximum 0,1%.

Una din condițiile fizice pe care trebuie să le îndeplinească calcarul este compoziția cristalografică uniformă, pentru a se evita formarea prafului și a aglomeratelor în cuptor.

Se recomandă ca varul să fie produs în cadrul uzinelor producătoare de carbid, pentru a evita hidratarea lui prin depozitare.

Materialul cărbunos

În industria carbidului, ca materiale cu conținut ridicat de carbon se folosesc mai multe sorturi de cărbuni, și anume: mangalul, cocsul metalurgic, cocsul de gaz, cocsul de petrol, antracitul.

Mangalul este un material foarte bun pentru fabricarea carbidului atunci cînd corespunde calitativ. Este un cărbune tehnic pur, cu un conținut în cenușă de 2—3%, cu porozitate foarte mare, fapt care îi determină și activitatea chimică. Are conductibilitate electrică mică și din această cauză electrozii trebuie ținuți la o distanță mai mică față de vatră, pentru a prelua intensitatea de curent prescrisă la o anumită tensiune. În modul acesta se mărește densitatea de energie pe unitatea de volum în zona de topire, deci temperatura pe vatră. Utilizînd un mangal de calitate normală, se poate obține un carbid superior, cu un consum de energie electrică redus.

Este convenabil ca mangalul folosit la fabricarea carbidului să aibă un conținut de circa 5—10% umiditate, pentru a reduce arderea la suprafața șarjei, această umiditate eliminîndu-se prin evaporare înainte ca materialul să ajungă în zona cu temperatură mare, în care apa cu cărbunele ar putea da naștere gazului de apă ($C + H_2O = CO + H_2$).

Umiditatea exagerată din mangal atrage după sine o creștere a consumului de cărbune și o mărire a consumului specific de energie. Mangalul are dezavantajul că este fragil, se fărîmițează ușor prin repetatele manipulări, dînd un procent mărit de praf, care este apoi antrenat cu gazele evacuate din cuptor și este mai scump.

Mangalul se folosește în puține țări în cuptoare de putere mică.

La noi în țară s-a folosit inițial numai mangal; ulterior s-a folosit un amestec de mangal și 20—25% cocs. În ultimul timp se folosește un amestec de cocs metalurgic și antracit (30% antracit).

Cocsul provenit de la distilarea cărbunilor are în general un conținut în carbon de 75—90%, iar conținutul în cenușă de 3—20%. Principalele condiții calitative cărora trebuie să le corespundă cocsul pentru un litraj al carbidului cuprins între 280 și 300 l/kg sînt: cenușă maximum 10%; umiditate 2—6%; sulf maximum 1,5%; fosfor maximum 0,04%.

În comparație cu mangalul și antracitul, cocsul este mai bun conducător de electricitate, deoarece, la aceeași granulație, la aceeași tensiune și densitate de curent, mărește distanța dintre electrozi și vatră, în comparație cu celelalte două substanțe cărbunoase. Din această cauză, cînd se lucrează cu cocs, cu cît tensiunea de curent este mai mare și densitatea electrică mai mică, cu atît este necesar ca granulația să fie mai mică.

Comparativ cu mangalul, cocsul este mai ieftin, consumul specific de cărbune este mai redus, iar pierderile sînt mai mici prin arderea liberă la suprafața șarjei. El prezintă însă dezavantajul că mărește consumul de energie electrică.

Cocsul de petrol se obține în rafinării în urma distilării produselor petroliere. Este un cărbune foarte pur, cu conținut redus de cenușă (aproximativ 1%) și cu un conținut variabil de materii volatile (10—15%).

Avînd conținut foarte redus de cenușă, cocsul de petrol este un material adecvat fabricării carbidului, în special la cuptoarele de putere mică și medie (chiar și fără amestec cu un alt cărbune). La cuptoarele de putere mare, este recomandabil un amestec de 20—30% cocs de petrol necalcinat și cocs metalurgic, fără însă a se mai adăuga și antracit (antracitul are conținut ridicat de materiale volatile).

În general, pe plan mondial producția de cocs de petrol este redusă. Din această cauză și datorită solicitării intense pentru industria aluminiului, cocsul de petrol este mai scump decît cocsul metalurgic și decît antracitul. Țara noastră este exportatoare de cocs de petrol. Apare recomandabilă reducerea cantităților de antracit din import și folosirea cocsului de petrol indigen calcinat, fapt care va duce la sporirea producției de carbid pentru export prin îmbunătățirea calității. De asemenea, prin folosirea cocsului de petrol calcinat, cu conținut infim de cenușă, se poate reduce și importul de cocs metalurgic, folosind cele două sortimente de cocs în amestec.

Antracitul. Proprietățile fizice ale antracitului au o foarte mare influență asupra procesului de fabricare a carbidului și asupra rezultatelor lui. Astfel, sorturile dure, cu greutate specifică mare, intră foarte greu în reacție și nu se recomandă să fie folosite pentru fabricarea carbidului.

În industria carbidului se folosesc sorturile de antracit cu greutate specifică sub 1,45, care se sparg ușor în direcția perpendiculară stratului și se fisurează în zona temperaturilor înalte, intrînd mai ușor în reacție.

Antracitul este adecvat pentru fabricarea carbidului, în special datorită conținutului redus de cenușă. Cea mai dăunătoare impuritate din antracit este fosforul, fiind admis un procent de maximum 0,04%. În cazuri deosebite, cînd conținutul de fosfor în var este foarte redus (sub 0,008% în calcar), este admisibilă folosirea antracitului cu un conținut de fosfor mai mare de 0,04%.

Procentul maxim de umiditate admis este de 3—4%. Apa din antracit provoacă hidratarea varului, formînd praf care înrăutățește funcționarea cuptorului prin obturarea trecerii gazelor prin masa de șarjă din cuptor. În aceste condiții, presiunea mărită a gazelor din cuptor ar duce la formarea de așa-zise « hițuri ».

Condițiile de calitate impuse antracitului sînt următoarele: cenușă maximum 5—6%, substanțe volatile maximum 6—8%, umiditate maximum 3—4%, sulf maximum 1,5%, fosfor maximum 0,04%, greutate specifică sub 1,45.

Aceasta înseamnă că antracitul trebuie să aibă un conținut în carbon de 85—86%.

P r e g ă t i r e a ș a r j e i. Șarja pentru fabricarea carbidului trebuie să fie omogenă și componentele de granulații corespunzătoare: var 3—50 mm, cocs 3—25 mm, antracit 0—25 mm.

La o anumită tensiune și densitate de curent corespunde o anumită granulație optimă, care depinde și de conductibilitatea electrică a componentelor. Cu cît tensiunea este mai mare, cu atît granulația trebuie să fie mai mică; cu cît densitatea de curent este mai mare, cu atît granulația poate fi mai mare.

Șarja nu trebuie să conțină praf, pentru a permite degajarea normală a gazelor din zona de reacție.

La cuptoarele mici nu se cern materiile prime, mai ales cînd se folosește var fabricat chiar în uzinele respective și depozitat în silozuri sau cînd se folosește var transportat în conteinere metalice închise.

Cu cît cuptorul este de putere mai mare, cu atît cantitatea de gaze produse este mai mare pe unitatea de suprafață sub electrozi și în jurul lor, cu atît presiunea gazelor sub electrozi este mai mare; din această cauză, cuptoarele de mare putere sînt mai pretențioase în ceea ce privește calitatea și granulația materiilor prime, șarja trebuind să fie ciuruită, pentru a se separa praful sub 3 mm.

Deoarece cocsul are un conținut mai mare de cenușă decît antracitul și o conductibilitate electrică mai mare, la cuptoarele de mare putere (cu tensiuni mai mari) se lucrează cu un amestec de cocs și 20—35% antracit, în scopul obținerii unui produs superior calitativ.

Nu se folosește un procent mai mare de antracit, datorită faptului că este mai greu de procurat dar și pentru că procentul de carbon nereacționat în carbid nu trebuie să depășească 1—1,5%.

Pentru obținerea unui produs de calitate superioară este necesar ca șarja să conțină mai mult cărbune, dar un exces exagerat atrage după sine complicații. Carbidul obținut este prea tare și prea vîscos, nu se poate evacua din cuptor și dereglează funcționarea acestuia. În acest caz se intervine cu corecția de var, care scade punctul de topire, fluidizînd carbidul în cuptor și ușurează evacuarea. În funcție de calitatea materiilor prime și a carbidului obținut, șarja conține în general la 100 părți var, 60 părți cărbune.

Condiționarea cocsului constă din: concasarea în concasoare giratorii pînă la granulația de maximum 25 mm, uscarea în uscător rotativ pînă la maximum 1% umiditate și sitarea prin sită vibratoare cu ochiuri de 3 mm. În acest fel, în silozuri ajunge cocs condiționat cu granulația maximă 25 mm.

Condiționarea varului constă din concasarea în concasor cu valțuri (se va folosi un concasor giratoriu, care asigură un debit mai mare și o granulație corespunzătoare mai uniformă și mai ușor de reglat) pînă la granulația de maximum 50 mm și sitarea pe sită vibratoare cu ochiuri de 3 mm.

Influența calității materiilor prime în fabricarea carbidului

Calitatea propriu-zisă a materiilor prime, compoziția lor chimică, modul de pregătire din punctul de vedere al umidității, al granulației, al omogenizării șarjei sînt factori esențiali, de extremă importanță pentru randamentul cuptoarelor de carbid, pentru calitatea carbidului produs, pentru consumurile specifice realizate și în special pentru consumul de energie electrică.

Cu cît este mai mare conținutul în cenușă al cărbunilor, cu atît este mai slabă calitatea carbidului și crește consumul specific de energie electrică. Astfel, după K u s n e ț o v, consumul de energie electrică este de 1,9 kW/l kg oxizi. După B o k ș e n i n, creșterea impurităților oxidice din piatra de var cu 1% produce o creștere a consumului de energie electrică și cocs cu următoarele valori, pentru diferiți oxizi:

MgO circa 120 kWh circa 4 kg cocs/t de carbid

Al_2O_3 circa 80 kWh circa 5 kg cocs/t de carbid

SiO_2 circa 70 kWh circa 3 kg cocs/t de carbid

Fe_2O_3 circa 20 kWh circa 3 kg cocs/t de carbid

CO_3^{2-} circa 15 kWh circa 2,7 kg cocs/t de carbid

K_2O circa 10 kWh circa 5 kg cocs/t de carbid

Creșterea conținutului de cenușă în cocs cu 1% mărește consumul de energie electrică cu:

— circa 80 kWh/t carbid de 300 l/kg (după T. T o m o n a r i — J a p o n i a);

— circa 50 kWh/t carbid de 300 l/kg (dr. E b s t e r — Scopau);

— circa 45 kWh/t carbid de 280 l/kg (R. P. P. C h o r z o v) iar consumurile de cocs cu 5 kg/t.

Impuritățile cele mai dăunătoare din var sînt calcarul și oxidul de magneziu.

Calcarul se descompune încet în bioxid de carbon și oxid de calciu și întîrzie reacția de formare a carbidului, slăbește calitatea carbidului produs, mărește consumul de energie electrică, scade producția și îngreuiază scurgerea. Descompunerea calcarului atrage după sine un consum suplimentar de căldură, și anume pentru 1 kg de calcar sînt necesare 425 kcal, deci circa 0,5 kWh.

În realitate, la o creștere cu 1% a conținutului de carbonat de calciu în var, consumul specific de energie crește cu circa 15—30 kWh/t de carbid, funcție de tipul și puterea cuptorului, pierderile fiind mai mari la cuptoarele mai mici.

Oxidul de magneziu formează în cuptor zgure cu temperaturi ridicate de topire, îngreunînd scurgerile.

În cuptor are loc reducerea unei părți a oxidului de magneziu cu formare de vapori de magneziu, mărindu-se consumul de carbon și energie electrică. Vaporii de magneziu formați, arzînd la suprafața cuptorului, ridică exagerat de mult temperatura și influențează negativ starea instalațiilor și a zidăriei refractare.

Bioxidul de siliciu prezent pînă la cîteva procente în var, în lipsă de MgO și Al_2O_3, scade punctul de topire al carbidului ușurînd scurgerea. Dacă însă sînt prezenți și ceilalți doi oxizi, se dereglează mult calitatea și evacuarea din cuptor prin formarea de lipituri, care creează greutăți deosebite în exploatare.

Din această cauză este necesar ca în var, conținutul oxizilor să fie următorul: maximum 1% SiO_2; maximum 1% MgO (STAS-ul admite 2%); maximum 1% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

Fosforul formează în cuptor fosfura de calciu (Ca_3P_2), care, în reacție cu apa, generează hidrogenul fosforat (PH_3), gaz foarte toxic, care în amestec cu acetilena poate provoca autoaprinderea.

De aceea procentele maxime admisibile de fosfor sînt: în calcar maximum 0,008%; în acetilenă maximum 0,06%.

Sulful determină formarea sulfurii de calciu, care la obținerea acetilenei degajă hidrogen sulfurat. Acesta, prin ardere, dă bioxid de sulf care atacă metalele sudate. Procentul maxim admis de sulf este: în calcar 0,1%; în acetilenă 0,15% hidrogen sulfurat.

Granulația cocsului este unul dintre factorii determinanți ai rezistenței electrice a amestecului din cuptor.

Rezistența electrică a cocsului este funcție de temperatură, de gradul de grafitare și de conținutul în impurități oxidice. Cel mai important factor este

însă cantitatea punctelor de contact dintre granulele de cocs distincte. Cocsul de granulație 20—40 mm are o rezistență electrică mult mai mică decît cel cu granulație 6,3—20 mm. Din această cauză se folosește cocsul de granulație 5—20 mm.

Folosirea cocsului de granulație mare provoacă fenomenul de « cocsificare » a cuptorului. Din cocsul nereacționat se formează în cuptor blocuri care conduc bine curentul electric, ceea ce duce la creșterea intensității la o tensiune relativ redusă. În acest caz apare necesitatea de a se reduce adîncimea de cufundare a electrozilor sau de a scădea tensiunea, pentru a evita creșterea indamisibilă a intensității.

Cufundarea mică a electrozilor duce la un regim de temperatură ridicată a cuptorului, ceea ce mărește pierderile de căldură datorită radiației și duce la o utilizare necorespunzătoare a gazului degajat, care parcurge un drum foarte scurt prin șarjă.

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

În sectorul industriei chimice au fost realizate noi produse auxiliare destinate industriei ușoare. Avivan SO_6 este un auxiliar textil utilizat ca agent de avivare. Au fost produse de asemenea: Romopal O — detergent neionic pe bază de alcool cetilic polietoxilat, folosit ca emulgator; Romopal OF 9 — detergent neionic pe bază de alchilfenolpolietoxilat, folosit la spălarea lînii și a fibrelor sintetice; Romopal 10 (LN) — detergent neionic pe bază de alcooli grași C_{12}— C_{14} polietoxilat. Tot pentru industria textilă s-au realizat: un emulgator de calitate superioară pentru uleiuri de tors și un agent de mercerizare liber de crezol și fenol.

Industriei de pielărie i s-a pus la dispoziție un auxiliar — ulei de copite emulsionat cu agenți polietoxilați neionici.

★

Fabricile din industria de medicamente au livrat în ultimul timp noi produse, printre care se numără: Feniramin, sub formă de comprimate, un antihistaminic de sinteză indicat în diverse stări alergice; Pobilan — fiole, utilizat în radiografia căilor biliare, hidrocortizon hemisuccinat cu acțiune antiinflamatorie, antialergică și antișoc; Asclerol, sub formă de drajeuri, utilizat în tratamentul și prevenirea aterosclerozei. Au fost realizate, de asemenea, medicamente noi pentru tratamentul preventiv și curativ al litiazelor renale, al astmului bronșic și al altor afecțiuni.

Pentru sectorul zooveterinar s-au produs noi medicamente și biostimulatori. Dintre acestea se remarcă produsul denumit « Zoofort », un complex de vitamine, microelemente și antibiotice, care se administrează în hrana porcilor și puilor. Adăugat în hrana păsărilor, acesta face ca la 8 săptămîni puiul să ajungă la o greutate de circa 1,5—1,6 kg.

★

Unitățile de specialitate din industria chimică au realizat în ultimul timp rășini acrilice pentru lacuri, tipuri noi de lacuri pe bază de rășini alchidomelaminice, rășini epoxidice și rășini alchidice vinilate (tratate cu policlorură de vinil) pentru sectorul construcțiilor de mașini. S-au livrat de asemenea lacuri nitro mate pentru industria mobilei, lacuri pentru protecția suprafețelor metalice ale utilajelor nevopsite și sortimente noi de cerneală pentru stilou. De remarcat este obținerea, din deșeurile de fabricare a aluminei, a oxidului roșu de fier, utilizat la fabricarea vopselelor.

★

Colaborarea dintre cercetători și unitățile productive de specialitate a contribuit în ultimul timp la realizarea unor tipuri noi de coloranți. Astfel, s-a obținut colorantul roșu-activ, aparținînd unei clase noi de coloranți, utilizat la vopsirea rezistentă a bumbacului, precum și coloranții direct rezistenți la lumină: Siriuslicht Turnisblau GL, Gri direct rezistent LC, Siriuslichtscherlack RN. S-au realizat, de asemenea, coloranți speciali pentru vopsirea pieilor în roșu, bordo, maro și intermediarul pentru coloranți — acidamino C. Pentru industria textilă se pregătește fabricarea colorantului antrachinonic — Alizaringrün G.

★

La combinatul de îngrășăminte cu azot din Tîrgu-Mureș a intrat în producție ultimul obiectiv din prima etapă de construcție. Este vorba de cea de-a doua coloană de sinteză a amoniacului, care are o capacitate zilnică de 150 t. În prezent toate fabricile combinatului produc la parametrii proiectați.

Combinatul de la Tîrgu Mureș se dezvoltă în continuare.

Primele obiective prevăzute în noua etapă, fabricile de amoniac, acid azotic și azotat de amoniu, se află în construcție.

La sfîrșitul tuturor lucrărilor, producția de îngrășăminte azotoase se va tripla.

★

Combinatul petrochimic — Ploiești a intrat în cea de-a doua etapă de dezvoltare, eșalonată pînă la sfîrșitul cincinalului. Aici se construiește, în prezent, o fabrică de fenol și acetonă, caracterizată printr-o înzestrare tehnică superioară și o înaltă productivitate a muncii. Începînd din anul 1968, cînd se prevede să fie predată în producție fabrica, se va realiza un volum anual de 25 000 t fenol și 15 000 t acetonă, cifre care o vor înscrie în fruntea întreprinderilor de acest gen din țara noastră.

★

La sud de orașul Rîmnicu Vîlcea, se construiește un mare combinat chimic, unde se vor realiza produse clorosodice, materiale plastice, alcooli și produse clorurate. Principala materie primă o va constitui sarea din masivul Ocnele Mari. O bună parte din materia primă va fi asigurată de Combinatul petrochimic — Pitești. Debitul de apă necesar, asigurat de rîul Olt, va fi aproximativ de 6 m^3/s.

Combinatul chimic de la Rîmnicu Vîlcea va fi dotat cu utilaje moderne, de înaltă tehnicitate, în mare parte fabricate în țară. Numai la fabrica de produse clorosodice vor fi montate aproape 3 900 t de utilaje. Se prevede ca la acest combinat productivitatea muncii pe salariat să fie de 352 700 mii lei/om/an; cheltuielile pentru realizarea unei producții-marfă în valoare de 1 000 lei vor fi sub 512 lei, iar prețul de cost la unele produse va fi mai mic cu 23—27% față de costurile realizate la producerea unor sortimente similare obținute în țară.

Marele combinat vîlcean se conturează de pe acum. Lucrările de construcții sînt avansate la hala de electroliză a clorurii de sodiu, din cadrul fabricii de clorosodice, și la hala de demineralizare. De asemenea, se continuă lucrările la priza de apă, la turnul de răcire și sînt atacate noi obiective.

C. Firoiu, T. Făşie şi D. Constantinescu

Contribuţii la depunerea galvanică a fierului din băi pe bază de sulfat*

Lărgirea gamei de întrebuinţări ale depunerilor galvanice de fier [1, 2], precum şi problema obţinerii pe cale electrochimică a oţelurilor inoxidabile au dus în ultimul timp la o studiere mai amănunţită a posibilităţilor de depunere galvanică a fierului.

Pentru o mai uşoară exploatare a băilor de fieruire, cît şi pentru creşterea durităţii depunerilor de fier, s-a trecut la studierea electroliţilor care să lucreze la temperatura camerei [3] şi să permită în acelaşi timp intensificarea procesului de depunere. Mărirea productivităţii prin creşterea temperaturii de lucru — mijloc frecvent folosit în tehnica galvanică — prezintă o serie de inconveniente, cum ar fi: consum suplimentar de energie pentru încălzirea electrolitului, creşterea vitezei de oxidare a ionilor Fe^{2+}, evaporarea mai intensă a apei din electrolit etc.

Băile recomandate pînă în prezent [4, 5], care să lucreze la temperatura camerei, permit aplicarea unor densităţi de curent de numai 0,1—0,15 A/dm^2 (1—1,5 μ/h), ceea ce le face utile într-un domeniu destul de restrîns al tehnicii galvanice.

În această lucrare, autorii şi-au propus să studieze posibilitatea ţinerii unor depuneri de fier la temperatura mediului ambiant folosind densităţi mari de curent, fără a dăuna calităţii acestora.

Luînd în consideraţie unele lucrări de specialitate [6,7, 8, 9], în care se arată că productivitatea ridicată a anumitor electroliţi se explică prin proprietăţile-tampon pe care le posedă, s-a studiat efectul adaosului de glicocol, neîntrebuinţat pînă în prezent în băile de depunere galvanică a fierului.

Partea experimentală

Experienţele efectuate au arătat influenţa glicocolului la diferite temperaturi şi densităţi de curent asupra proprietăţilor-tampon ale băilor, randamentului de curent şi calităţii depunerilor.

Depunerile au fost realizate din băi pe bază de sulfat de fier, datorită stabilităţii mai mari a acestei sări. În toate experienţele s-au folosit soluţii cu un conţinut de 300 g/l $FeSO_4.7\,H_2O$, deoarece s-a dovedit, în urma încercărilor de laborator, că această concentraţie corespunde cel mai bine scopului urmărit.

Drept catod s-au folosit plăcuţe de cupru cu grosimea de 0,2 mm, şlefuite şi degresate în mod corespunzător. În determinările cantitative, grosimea depunerilor catodice a fost de 15—20 μ.

Anodul a fost confecţionat din fier Armko, îmbrăcat într-un săculeţ din ţesătură de sticlă pentru a evita impurificarea electrolitului cu nămol anodic.

Pentru studierea proprietăţilor-tampon ale electroliţilor conţinînd diverse cantităţi de glicocol (15—110 g/l), s-au tratat cu soluţie 2N NaOH probe de cîte 50 cm^3, aduse în prealabil la pH = 2. După fiecare 0,5 cm^3 de hidroxid adăugat s-a determinat valoarea pH-ului.

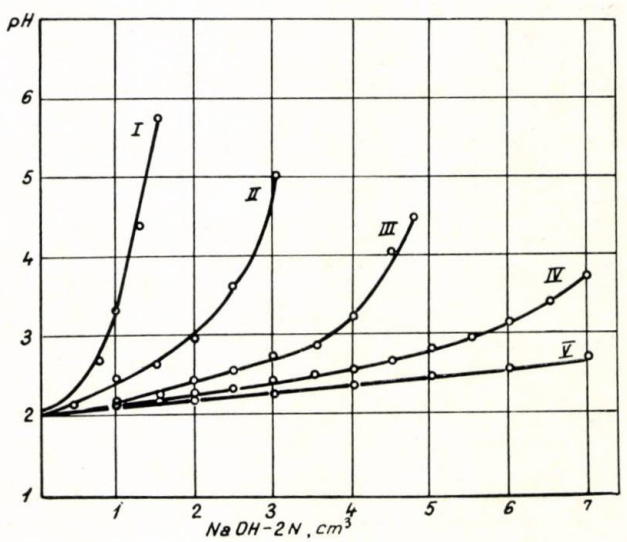


Fig. 1. Efectul-tampon al glicocolului (Gl) la electrolitul de depunere a fierului (t = 25°C):

I — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 300 g/l; *II* — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 15 g/l Gl; *III* — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 30 g/l Gl; *IV* — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 50 g/l Gl; *V* — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + + 70 g/l Gl.

* Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, iunie 1966.

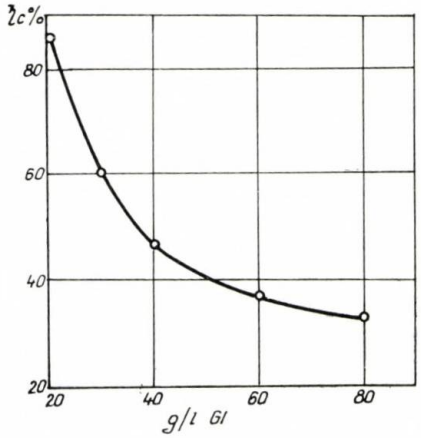


Fig. 2. Influența concentrației glicocolului asupra randamentului de curent ($t = 25°C$):
pH = 2,2; Dc = 6 A/dm².

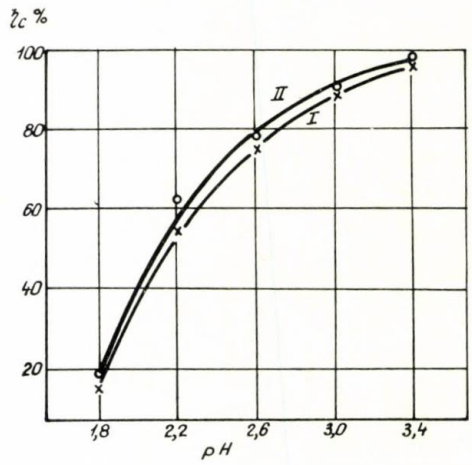


Fig. 4. Influența pH-ului asupra randamentului de curent ($t = 35°C$):
I – Dc = 9 A/dm²; *II* – Dc = 12 A/dm².

Rezultatele obținute sînt reprezentate în figura 1. Așa cum rezultă din grafic, o dată cu creșterea cantității de glicocol cresc și proprietățile-tampon ale electrolitului cercetat.

Dacă din punctul de vedere al proprietăților-tampon sînt preferate băile cu concentrație ridicată de glicocol, ele se caracterizează în schimb prin randamente scăzute de curent (fig. 2).

Micșorarea randamentului de curent se explică astfel: prin dizolvarea glicocolului, pH-ul soluției crește, ceea ce necesită adăugarea de acid sulfuric pentru aducerea soluției la pH = 2—2,5 la care depunerile de fier sînt de calitate. După cum este cunoscut, creșterea conținutului de acid duce la micșorarea randamentului de curent. Cu cît cantitatea de glicocol va fi mai mare, cu atît concentrația necesară de acid va crește, iar randamentul se va micșora.

Pe de altă parte, creșterea concentrației de glicocol, așa cum rezultă din figura 3, duce la o ușoară scădere a conductivității electrice, care se răsfrînge negativ asupra consumului de energie electrică.

Pentru cercetarea dependenței randamentului de curent, funcție de pH-ul soluției, s-a folosit electrolitul avînd compoziția 300 g/l $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ și 30 g/l glicocol. Din examinarea curbelor prezentate în figura 4 se vede că randamentul de curent crește cu pH-ul soluției.

Totuși, la un pH mai mare de 3, depunerile de fier prezintă pete, au o duritate mai mică și sînt puțin aderente, datorită înglobării hidroxidului de fier în depozitul catodic.

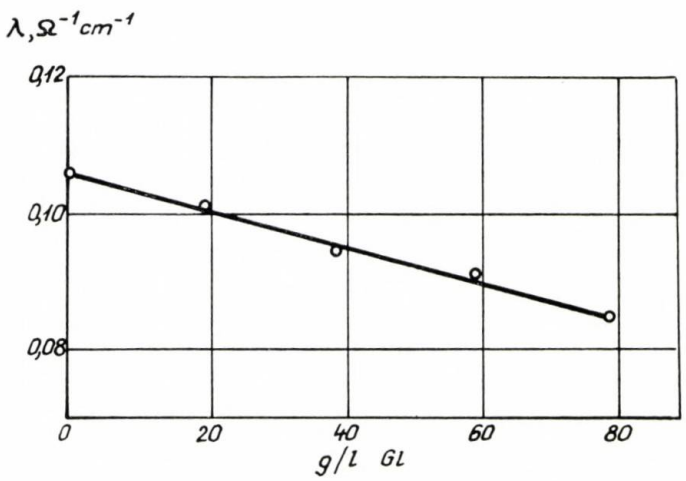


Fig. 3. Influența concentrației glicocolului asupra conductivității electrice a electrolitului.

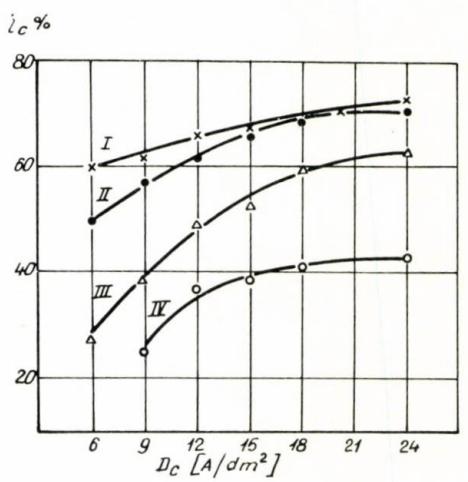


Fig. 5. Influența densității de curent asupra randamentului de curent:
I – 25°C; *II* – 35°C; *III* – 45°C; *IV* – 55°C.

Influența densității de curent asupra randamentului de curent și asupra aspectului depunerilor a fost examinată la diferite temperaturi, folosind electrolitul menționat. Rezultatele experimentale prezentate în figura 5 arată că randamentul de curent crește cu densitatea de curent după o lege parabolică. Limitele superioare ale densităților catodice de curent la care se obțin depuneri de bună calitate sînt 25 A/dm^2 pentru electroliți neagitați și 40 A/dm^2 pentru cei agitați.

Curbele de polarizare catodică a fierului, obținute în soluții de sulfat de fier cu și fără adaos de glicocol (fig. 6), arată că glicocolul influențează favorabil asupra calității depunerilor prin acțiunea sa de substanță-tampon, și nu ca substanță superficial-activă.

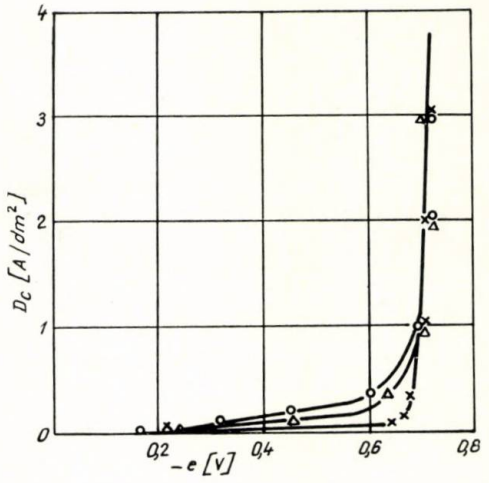


Fig. 6. Curbele de polarizare catodică a fierului (pH = 2,2 t = 25°C):
×—× $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 300 g/l; Δ—Δ—$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 15 g/l Gl; o—o—$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 30 g/l Gl.

Concluzii

1. Introducerea glicocolului în soluții pe bază de sulfat de fier manifestă o puternică influență-tampon pusă în evidență atît prin titrarea electrolitului cu hidroxid de sodiu, cît și prin trasarea curbelor de polarizare catodică.

2. Folosirea băilor cu adaos de glicocol permite intensificarea procesului de depunere a fierului, ajungîndu-se la viteze de 60—70 μ/h în intervalul de temperatură 25—35°C.

3. Rezultatele cele mai bune s-au obținut în electrolitul cu compoziția 300 g/l $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ și 30 g/l glicocol. Modificarea concentrației de sulfat trebuie să fie însoțită de schimbarea concentrației de glicocol, așa fel ca raportul concentrațiilor celor două substanțe să fie aproximativ 10 : 1.

4. Depuneri de calitate cu randamente de 65—75% se obțin în soluțiile care au pH-ul cuprins între 2,2 și 2,4.

5. Creșterea temperaturii în intervalul 25 — 55°C are o influență mică asupra densității maxime de curent aplicate. Avînd în vedere însă inconvenientele de ordin economic și tehnologic, precum și înrăutățirea întrucîtva a calității depunerilor la temperaturi mai ridicate, intervalul optim de temperatură este de 25—35°C.

6. Efectul-tampon pe care îl manifestă glicocolul și în băile de nichelare și cromare creează premisele îmbunătățirii proceselor de obținere pe cale galvanică a oțelurilor inoxidabile binare și ternare, la temperaturi apropiate de temperatura camerei.

Bibliografie

1. Işcenko, A. F., S. h. visoko-proizvodit, maşinî. Minsk, Solhozghiz S.S.S.R., 1963, p. 186—192.
2. Kudriavţev, N. T., Melnikova, M. M. şi Iakovleva, L. A. Vostanovlenie iznoşenih detalei metodom jeleznenia, Moskovski dom naucino-tehn. prom. im. F. E. Dzerjinskovo.
3. Domnikova, L. În: Metal Finishing, mai 1965, p. 53—55.
4. Baimakov, I. B. Elektroliticeskoe osajdenie metalov. Leningrad, 1925.
5. Mac Fayden. În: Trans. Faraday Soc., nr. 15, 1920, p. 98—133.
6. Kudriavţev, N. T., Iavlikov, N. M. şi Melnikova, M. M. În: J. Prikl. Himii, nr. 3, 1965, p. 545—555.
7. Faliceva, A. H. şi Lavrinova, A. F. În: J. Prikl. Himii, nr. 12, 1964, p. 2 600—2 605.
8. Levin, A. I. şi Puşkareva, S. A. În: J. Prikl. Himii, nr. 7, 1958, p. 1 040.

Viorica Racottă şi Viorica Iliescu

Studierea reţinerii unor substanţe nedisociabile de către răşini schimbătoare de ioni

În lucrare se expun rezultatele unor cercetări privind îndepărtarea, cu ajutorul răşinilor ionice, a unor substanţe neîncărcate electric, cum ar fi aldehidele şi alcoolii superiori. Studierea acestor procese, care au loc la nivelul răşinii ionice, s-a efectuat în cadrul experienţelor pentru purificarea alcoolului etilic rafinat şi a distilatului de vin, destinate fabricării unor băuturi alcoolice.

Din fermentaţia alcoolică rezultă ca produse principale alcoolul etilic şi bioxidul de carbon, iar ca produse secundare: glicerina, acidul succinic, aldehida acetică, acizii şi esterii acizilor formic, acetic, lactic şi ai altor acizi graşi, alcoolii propilic, izopropilic, butilic, amilic, izoamilic etc.

Rafinarea alcoolului, deşi le îndepărtează în majoritate, nu este suficientă pentru înlăturarea lor completă.

Aceşti compuşi secundari se găsesc şi în distilatul de vin. Cînd concentraţia lor depăşeşte o anumită limită, ca rezultat al unui proces impropriu de distilare sau datorită calităţii vinului supus distilării, distilatele de vin sînt necorespunzătoare chimic şi organoleptic.

Aplicînd tehnica schimbului ionic în scopul reţinerii moleculelor neutre de către răşinile schimbătoare de ioni, cercetătorii japonezi K y ô g o r ô I t ô şi J u n a s a k u K o w a i s h i [1] au reuşit, în 1950, să elimine parţial uleiul de fuzel şi aldehidele din alcoolul brut pe anionitul « Diaion A ».

În aceeaşi perioadă, G a b r i e l s o n, S a m u e l s o n şi S j o s t r o m au găsit că răşina anionică Amberlite IRA-400, regenerată cu $NaHSO_3$, reţine aldehidele şi cetonele, pe care ulterior le-au separat prin eluţie selectivă [2, 3, 4, 5].

Pentru purificarea alcoolului japonez fabricat din cartofi dulci, orez şi melase, S h i r o T e r m o t o şi colaboratorii [4, 7] au folosit Amberlite IRA-400 în ciclu bisulfitic. Trecînd alcoolul cu o viteză de 15 — 20 cm^3/min într-o coloană cu ⌀ 15 mm şi înălţimea de 660 mm, au constatat că aldehidele nu se elimină complet şi că ionul HSO_3^- impurifică efluentul. Trecînd apoi alcoolul pe un al doilea anionit în ciclul OH, au reuşit să îndepărteze 70—75% aldehide, 40% din uleiul de fuzel şi 80—90% din ionii HSO_3. Autorii presupun că îndepărtarea acestor componenţi s-ar datora unei absorbţii pe răşină, şi nu fenomenului de schimb ionic.

Reluînd aceste lucrări, I. S. L e a l i k o v şi O. A. T i m o f e e v a [8] au separat cantitativ aldehidele din soluţii apoase de alcool şi din vin prin cromatografie pe coloană cu anionitul sovietic EDE-10, folosind următoarea tehnică:

— spălarea răşinii cu HCl 2 *n* sau HNO_3 0,5 *n*, în scopul îndepărtării fierului;

— tratarea cu NaOH timp de 10—12 ore;

— tratarea cu $NaHSO_3$ 2% (obţinut prin acidularea unei soluţii apoase de sulfit anhidru).

Făcînd un studiu asupra adsorbţiei de molecule neutre de către răşini schimbătoare de ioni, D. R e i c h e n b e r g şi W. T. W a l l [9] au folosit cationiţi polistirenici reticulaţi cu diferite proporţii de divinilbenzen (5,5; 10 şi 15%) în ciclul H şi Na. Pe baza experienţelor, autorii ajung la concluzia că reţinerea componenţilor studiaţi (acizii propionic, butiric, benzoic şi alcoolii etilic, propilic şi butilic) reprezintă un fenomen de absorbţie uniformă în interiorul particulelor de răşină, şi nu la suprafaţa lor. În orice caz, adsorbţia la suprafaţa particulelor are un rol neglijabil. Deci ar fi vorba de un proces de absorbţie, şi nu de adsorbţie. Din acest motiv, nu există vreo

Tabela 1

URMĂRIREA REŢINERII DE ALDEHIDE PE AMBERLITE IR-45 (*R*—SO_3H) ÎN CONDIŢIILE TRATĂRII UNUI ALCOOL RAFINAT CU *p*H ALCALIN

Proba		Aldehide, mg/100 ml alcool anhidru	SO_2, mg/l	*p*H
alcool afluent (netratat)		2,0	0	9,2
Alcool efluent	2 v/v	0	272	4,8
	4 v/v	0	259	5,0
	6 v/v	0	262	5,1
	8 v/v	0	214	5,2
	10 v/v	0	252	5,2
	12 v/v	0	192	5,3
	14 v/v	0	124	5,3
	16 v/v	0	77	5,4
	18 v/v	0	77	5,4

legătură în favoarea creşterii sorbţiei pe măsură ce scade mărimea particulelor de răşină, dar procesul este influenţat în mare măsură de ciclul de regenerare şi de gradul de reticulare, precum şi de concentraţia soluţiei tratate. În acest sens se indică ciclul H faţă de Na şi un grad de reticulare mic.

P i e r r e d e R a d z i t z k i [10] recuperează şi separă alcoolii dintr-un mediu organic prin absorbţie pe răşini polistirenice sulfonate reticulate cu DVB şi constată că alcoolii sînt mai puţin reţinuţi, cu cît gradul de reticulare este mai mare.

Partea experimentală

În experienţele efectuate s-a urmărit înlăturarea totală a aldehidelor şi alcoolilor superioridin alcoolul rafinat şi reducerea parţială a acestora din distilatele de vin.

a) *Reţinerea aldehidelor*

S-a studiat comportarea anionitului slab-mediu bazic Amberlite IR-45, selecţionat în lucrări anterioare [11, 12, 13, 14] ca fiind cel mai adecvat.

Răşina s-a încărcat într-o coloană de sticlă, în aşa fel încît raportul dintre înălţime şi diametru să fie 10—14. Anionitul s-a trecut în ciclu bisulfitic regenerîndu-se în două trepte, şi anume:

— s-a trecut în ciclu $R—OH$ cu NaOH 3—4%; s-a spălat.

— s-a trecut în ciclu $R—SO_3H$ cu $NaHSO_3$ 2—3% preparat după reţeta lui L e a l i k o v şi T i m o f e e v a [8].

Viteza de percolare a lichidelor prin răşină a fost de 20 volume/volum de răşină/oră (20 v/v/h). S-au cules fracţiuni de efluent de 2 volume/volum de răşină (2 v/v), în care s-au urmărit variaţia *p*H-ului, a concentraţiei în SO_2 şi a aldehidelor. S-au executat următoarele patru experienţe:

1) s-a tratat alcool rafinat ca atare cu $pH = 8—9$;

2) s-a tratat alcool rafinat acidulat anterior la $pH = 5—6$ trecîndu-l prin coloană cu cationit în ciclu acid;

3) s-a tratat distilat de vin la *p*H-ul natural de 2—3;

4) s-a tratat distilat de vin alcalinizat anterior la $pH = 8—9$, trecîndu-l prin coloană cu anionit în ciclu oxidril.

În experienţele efectuate, alcoolul rafinat s-a îmbogăţit iniţial în aldehide, prin adăugarea unei cantităţi cunoscute de aldehidă acetică, astfel încît fenomenul de reţinere să poată fi mai evident observat. Rezultatele obţinute sînt indicate în tabelele 1, 2, 3 şi 4.

b) *Reţinerea alcoolilor superiori*

S-a experimentat eliminarea alcoolilor superiori din distilat de vin şi din alcool rafinat, studiindu-se comportarea cationitului polistirenic cu caracter puternic acid Dowex 50 cu diferite grade de reticulare în ciclu H şi a anionitului Amberlite IR-45, în ciclu OH.

Prin coloana cu cationit s-a trecut alcool rafinat îmbogăţit cu o cantitate cunoscută de alcool izoamilic, în diferite condiţii de lucru. La o înălţime de pat de

Tabela 2

URMĂRIREA REŢINERII DE ALDEHIDE PE AMBERLITE IR-45 ($R—SO_3H$) ÎN CONDIŢIILE TRATĂRII UNUI ALCOOL RAFINAT CU *p*H ACID

	Proba	Aldehide, mg/100 ml alcool anhidru	SO_2, mg/l	*p*H	% de reţinere a aldehidelor
	alcool afluent (tratat cu Dowex $R—H$):	5,0	0	5,5	—
Alcool efluent	2 v/v	2,0	0	6,4	60
	4 v/v	0	0	6,5	100
	6 v/v	0	0	6,4	100
	8 v/v	0	0	6,5	100
	10 v/v	1,0	0	6,4	80
	12 v/v	1,0	0	6,2	80

Tabela 3

URMĂRIREA REŢINERII DE ALDEHIDE PE AMBERLITE IR-45 ($R—SO_3H$) ÎN CONDIŢIILE TRATĂRII DISTILATULUI DE VIN LA *p*H ACID

	Proba	Aldehide, mg/100 ml alcool anhidru	SO_2, mg/l	*p*H	% de reţinere a aldehidelor
	distilat afluent (netratat)	80	0	2,5	—
Distilat efluent	2 v/v	24	0	2,8	70
	4 v/v	24	0	2,8	70
	6 v/v	24	0	2,8	70
	8 v/v	30	0	2,8	62,5
	10 v/v	40	0	2,8	50
	12 v/v	40	0	2,8	50
	14 v/v	60	0	2,8	25
	16 v/v	75	0	2,8	6,5

Tabela 4

URMĂRIREA REŢINERII ALDEHIDELOR PE AMBERLITE IR-45 ($R—SO_3H$) ÎN CONDIŢIILE TRATĂRII DISTILATULUI DE VIN CU *p*H ALCALIN

	Proba	Aldehide, mg/100 ml alcool anhidru	SO_2, mg/l	*p*H	% de reţinere a aldehidelor
	distilat afluent (tratat cu Amberlite $R—OH$)	50	0	7,8	—
Distilat efluent	2 v/v	4	50	3,2	92
	4 v/v	4	50	3,2	92
	6 v/v	4	50	3,2	92
	8 v/v	4	50	3,2	92
	10 v/v	10	45	3,5	80
	12 v/v	10	45	3,5	80
	14 v/v	10	45	3,5	80
	16 v/v	15	38	3,5	70
	18 v/v	15	38	3,5	70
	20 v/v	20	35	3,5	60
	22 v/v	20	35	3,5	60
	24 v/v	20	35	3,5	60
	26 v/v	20	35	3,5	60
	28 v/v	45	30	3,6	10
	30 v/v	45	30	3,6	10

răşină de 15 ori diametrul şi la o viteză de tratare de 5 v/v/h, s-a putut pune în evidenţă o reţinere de alcooli superiori. Rezultatele sînt date în tabela 5. Rezultatele obţinute la tratarea distilatului de vin cu Dowex 50 sînt date în tabela 6.

Cu răşina anionică Amberlite IR-45, în diferite condiţii de lucru, s-au obţinut rezultate, în ceea ce priveşte reţinerea alcoolilor superiori numai cu distilat de vin. Cele mai bune rezultate, realizate în condiţiile unui pat de răşină de 20 ori diametrul şi la o viteză de tratare de 5 v/v/h, sînt arătate în tabela 7.

Tabela 5

STUDIEREA REŢINERII ALCOOLILOR SUPERIORI DIN ALCOOL RAFINAT PE DOWEX 50 DE DIFERITE GRADE DE RETICULARE

Condiţii de lucru: $h = 15\varnothing$
$v = 5$ v/v/h
ciclul H — R

Proba		Dowex 50 x 4		Dowex 50 x 10	
		alcooli superiori, mg%	% reţinere	alcooli superiori, mg%	% reţinere
Alcool afluent		250	0	250	0
Alcool efluent	1 v/v	180	28	160	36
	2 v/v	150	40	250	0
	3 v/v	180	28	280	cedare
	4 v/v	200	20	300	cedare
	5 v/v	280	cedare	300	cedare
	6 v/v	280	cedare	380	cedare

Tabela 6

STUDIEREA REŢINERII ALCOOLILOR SUPERIORI DIN DISTILAT DE VIN PE DOWEX 50 DE DIFERITE GRADE DE RETICULARE

Condiţii de lucru: $h = 10\varnothing$
$v = 3{,}5$ v/v/h
ciclul H — R

Proba		Dowex 50 x 1	50 x 4	50 x 8	50 x 10
		alcooli superiori, mg%			
Distilat afluent		260	260	260	260
Distilat efluent	1 v/v	180	260	260	260
	2 v/v	190	260	260	260
	3 v/v	200	260	260	260
	4 v/v	260	260	260	260

Tabela 7

REŢINEREA ALCOOLILOR SUPERIORI DIN DISTILAT DE VIN PE AMBERLITE IR-45

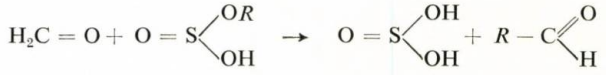
Condiţii de lucru: $h = 20\varnothing$
$v = 5$ v/v/h
ciclul R — OH

Proba		Alcooli superiori mg/100 ml alcool anhidru	% reţinere
Distilat afluent		240	0
Distilat efluent	2 v/v	140	42
	4 v/v	140	42
	6 v/v	200	30
	8 v/v	200	30
	10 v/v	240	0

Discuţii

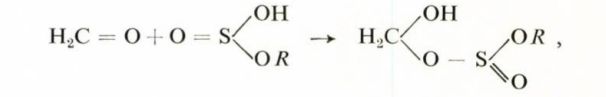
Din examinarea tabelelor 1 şi 4 se poate vedea că, în condiţiile tratării alcoolului şi distilatului cu *p*H alcalin pe anionit în ciclul bisulfitic, reţinerea aldehidelor este completă şi se petrece simultan cu cedare de SO_2 în efluent şi cu coborîrea *p*H-ului de la 9 la 5. La o cantitate de alcool egală cu 18 v/v de răşină reţinerea este încă completă. La distilat reţinerea este de peste 90% la o cantitate de 8 v/v, ca apoi să scadă la 60% la o cantitate de 24—26 v/v.

În acest caz pe răşină are loc un proces de schimb ionic între aldehide şi ionii de SO_3H^- de pe răşină, probabil în felul următor:



Acidul sulfuros rezultat este cedat în efluent, unde coboară *p*H-ul.

Din examinarea tabelelor 2 şi 3 se poate vedea că, în condiţiile tratării unui alcool şi distilat cu *p*H acid pe anionit în ciclu bisulfitic, reţinerea aldehidelor nu este însoţită de cedarea de SO_2 în efluent şi *p*H-ul acestuia variază foarte puţin. Procesul de reţinere a aldehidelor este în acest caz un proces de sorbţie, probabil după schema:



în care se formează un compus de adiţie a aldehidelor pe anionitul bisulfitic.

Comparînd rezultatele indicate de tabelele 1—4, se observă că procesul de schimb ionic este mai eficace, din punctul de vedere al reţinerii aldehidelor, decît procesul de sorbţie.

Din examinarea tabelei 5 rezultă că reţinerea de alcooli superiori din alcool rafinat de către răşina cationică Dowex 50 x 4 este între 20 şi 40% şi are loc numai la o cantitate de alcool de 4 v/v de răşină, după care fenomenul se inversează. Rezultatele obţinute prin tratarea distilatului cu Dowex 50, redate în tabela 6, sînt comparabile. Prin urmare, reţinerea alcoolilor superiori din lichide alcoolice cu răşina cationică Dowex 50 este un proces de sorbţie care se petrece într-o mică măsură în anumite condiţii şi creşte o dată cu scăderea gradului de reticulare a răşinii, confirmîndu-se astfel datele lui Radzitzky [10].

Din examinarea tabelelor 6 şi 7 reiese clar că eliminarea alcoolilor superiori din distilatul de vin se realizează în proporţie mai mare în cazul trecerii prin coloana cu anionit în ciclu oxidril. Se dovedeşte astfel că anionitul slab bazic Amberlite IR-45 are o putere de sorbţie a alcoolilor superiori superioară cationitului puternic acid Dowex 50, semnalat de literatura de specialitate.

Concluzii

Din aceste încercări se pot trage următoarele concluzii:

— Reţinerea aldehidelor din lichide alcoolice este mai eficientă cînd anionitul în ciclul $R—SO_3H$ lucrează într-un mediu alcalin.

— În acest caz este obligatorie introducerea în serie a unui al doilea anionit, în ciclul $R—OH$, care să rețină SO_2 cedat în efluent de primul anionit.

— Este, de asemenea, necesară regenerarea în două trepte a anionitului, deoarece numai hidroxidul de sodiu, agent puternic alcalin, este capabil să desfacă legătura dintre aldehide și rășină, care astfel este trecută sud forma $R—OH$, iar ionii de SO_3H^- se fixează ulterior pe rășină, înlocuind ionii de oxidril.

— Alcoolii superiori pot fi reținuți de rășini ionice prin fenomene de sorbție. Pe cationit polistirenic în ciclul $R—H$, reținerea se realizează în condițiile unui pat înalt de rășină și ale unei viteze de trecere mici și este cu atît mai bună cu cît gradul de reticulare a rășinii este mai mic. O sorbție mai accentuată se realizează însă prin trecerea lichidelor alcoolice pe anionit slab bazic în ciclu oxidril.

Drept consecință aplicativă a acestor experiențe se poate conchide că prin folosirea rășinilor ionice se pot purifica atît alcoolul rafinat, cît și distilatul de vin, eliminînd molecule neutre, ca alcoolii superiori și aldehidele, în proporția dorită.

Bibliografie

1. Kyôgrô Itô și Junasaku Kowaishi. Rășini schimbătoare de ioni sintetice în industria berei. În: Nippon Jôsô Kyôkai Zasshi **45**, 1950 p. 385; C.A. **46**, 1952 1 706 h.
2. Gunar Gabrielson și Olof Samuelson. Folosirea rășinilor schimbătoare de ioni în chimia analitică XVI. În: Svensk Kem. Tidskr. **62**, 1950. p. 214; C.A. **45**, 1951, 4 168 i.
3. Gunar Gabrielson și Olof Samuelson. Folosirea schimbătorilor de ioni în chimia analitică XXII. Separarea aldehidelor de cetone. În: Svensk. Kem. Tidskr. **64**, 1952 p. 150; C.A. **46**, 1952. 9018 i.
4. Ero Sjöstrom. Folosirea rășinilor schimbătoare de ioni în chimia analitică. În: Svensk. Kem. Tidskr. **64**, 1952 p. 301; C.A. **47**, 1953. 1 248 c.
5. Ero Sjöstrom. Folosirea rășinilor schimbătoare de ioni pentru adsorbția și separarea cetonelor. În: Acta Polytehn. **144**, i 7, 1954; C.A. **49**, 1955, 1 483 f.
6. Shiro Teramota, Masato Ishikowa, și Yukio Shimatani. Îndepărtarea impurităților aldehidice din alcoolul brut cu rășina anionică. În: J. Ferment. Tehnol. (Japan) **32**, 1954, p. 350; C.A. **49**, 1955, 2 017 a.
7. Shiro Teramota, Masato Ishikowa, Sachio Shimatani și Kokei Okamota. Îndepărtarea impurităților din alcoolul brut cu rășini anionice. II. Aplicație la spirtul comercial cu referiri la analiza spectrofotometrică. În: J. Ferment. Tehn. (Japan) **33**, 1955, p. 307; C.A. **49**, 1955, p. 16 323 f.
8. Lealikov, I. S. și Timofeeva, O. A. Determinarea cromatografică a cantității de aldehide din vinuri și coniacuri. În: Vinod. i vinogradst. **23**, 19 1963.
9. Reichenberg, D și Wall, W. F. Adsorbția de molecule neutre de către rășini schimbătoare de ioni. În: J. Chem. Soc. 1956, p. 3 364.
10. Radzitzki, P. Separarea de alcooli dintr-un mediu organic. În: Pat. germ. 1111162; C.A. **56**, 1962, p. 1 400 d.
11. Ionescu, T. D., Simionescu, I., Iliescu, V., Dumitrescu, M. și Dimitriu-Racottă, V. Cercetări și rezultate privind folosirea schimbătorilor de ioni în industria vinului. Comunicare la sesiunea a II-a de comunicări I.C.A., 21—22 noiemb. 1963.
12. Ionescu, T. D., Simionescu, I., Iliescu, V și Racottă, V. Cercetări și rezultate privind îmbunătățirea calității distilatului de vin prin tratări cu schimbători de ioni, în vederea preparării coniacului. Comunicare la simpozionul tehnico-științific cu ocazia împlinirii a 15 ani de la înființarea I.C.A., 18 dec. 1965.
13. Ionescu, T. D., Simionescu, I., Iliescu, V., Racottă, V. Dumitrescu, M. și Enescu, A. Îmbunătățirea calității distilatului din vin pentru coniac folosind schimbătorii de ioni. În: Ind. Alimentară, **17**, nr. 4, apr. 1966, p. 181.
14. Ionescu, T. D., Racottă, V., Simionescu, I. și Iliescu, V. Folosirea rășinilor ionice la purificarea alcoolului etilic pentru prepararea de votcă și rom. Comunicare la a III-a Conferință republicană de chimie, Timișoara 27—30 iunie 1966.

Institutul de cercetări alimentare, București

CĂRȚI NOI

PINTILIE, S. și PASCU V.

Prelucrarea cauciucului. Editura tehnică, București, 1966, 380 p., 145 fig., 36 tabele, format 205 × 145 mm

Destinată tehnicienilor și inginerilor din această ramură, cartea cuprinde în general toate aspectele legate de industria de prelucrare a cauciucului. Scopul lucrării este de a prezenta probleme tehnologice ce apar în cursul prelucrării cauciucului și de a scoate în evidență modul în care se pot soluționa aceste probleme. Din acest motiv, descrierile de aparatură folosită sînt trecute pe plan secundar, dîndu-se prioritate schemelor de flux tehnologic și insistîndu-se asupra parametrilor principali care intervin.

Pentru materiile prime — cauciucuri și latexuri, ingrediente și materiale auxiliare — se subliniază proprietățile importante pentru industria de prelucrare și se prezintă numai informativ structura, modul de obținere a acestora etc. Fazele principale ale prelucrării cauciucului sînt bine dezvoltate, autorii referindu-se adesea la instalațiile ultramoderne de mare capacitate și cu o tehnicitate (și automatizare) avansată. Fără a se opri asupra rețetelor de lucru sau unor detalii fără importanță, ei au reliefat bine elementele esențiale ale procesului tehnologic de prelucrare.

Pentru fiecare categorie de produse de cauciuc — încălțăminte, articole tehnice (benzi, curele, furtunuri) și anvelope, camere de aer etc. — se prezintă tehnologia de fabricație, subliniindu-se parametrii principali și factorii care influențează calitatea produselor în cazul diferitelor agregate sau tehnologii adoptate.

Ar fi fost util ca procesul tehnologic de cauciucare și ebonitare a utilajelor expuse coroziunii să fie dezvoltat în aceeași măsură ca și tehnologia confecționării articolelor de ebonită.

Procesul de vulcanizare este expus separat, fără a dezvolta aspectele teoretice sau mecanismul fizico-chimic. Este accentuată mult latura aplicativă atît în cazul utilizării diverselor procedee de vulcanizare cît și pentru tehnica specifică de vulcanizare a anumitor categorii de produse.

De asemenea sînt arătate operațiile principale în controlul calității din această ramură a industriei chimice, cît și analizele de laborator specifice.

STANCIU, C. și TESLARU, I.

Protecția muncii în industria petrolieră și chimică. Editura didactică și pedagogică, București, 1966, 244 p., 21 fig., format 205 × 140 mm

Cartea cuprinde indicații necesare în practică pentru cadrele care vor lucra în industria chimică. Astfel, după ce se precizează o serie de elemente de bază privind N.T.S., sînt analizate detaliat regulile ce trebuie respectate la diferite locuri de muncă, condițiile fiind similare în diferite fabricații. Se insistă asupra măsurilor necesare pentru prevenirea accidentelor la manipularea pieselor de dimensiuni mari și grele, precum și asupra mijloacelor de transport mecanizate pentru vase cu lichide, gaze îmbuteliate etc. Sînt indicate o serie de norme necesare pentru siguranța evitării exploziilor și incendiilor la depozitarea materialelor inflamabile. Întrucît utilajul mecanic și energetic este comun tuturor fabricațiilor din industriile chimice, în carte se acordă atenție măsurilor de protecția muncii care trebuie luate la exploatarea acestor utilaje. Se arată măsurile de prevenire a incendiilor în sala cazanelor de abur și N.T.S. la exploatarea turbinelor cu abur. Pentru motoarele cu ardere internă și mai ales la funcționarea și repararea pompelor și compresoarelor se dau indicațiile necesare, care trebuie doar localizate în funcție de specificul instalației respective.

După o trecere în revistă a acțiunii asupra organismului a principalelor substanțe toxice, se indică măsurile generale pentru prevenirea intoxicațiilor profesionale. Se insistă asupra măsurilor de etanșare a instalațiilor, de mecanizare a operațiilor periculoase și de automatizare a proceselor pentru a evita îmbolnăvirile profesionale. Utile sînt și indicațiile pentru multiple cazuri din practică cît și cele de verificare a utilajelor, mai ales cînd acestea funcționează în condiții dificile.

Măsurile generale de protecția muncii sînt indicate la operațiile de mărunțire și amestecare a solidelor, la cuptoare pentru încălzire, evaporatoare, concentratoare, instalații de distilare, sublimare etc. Capitole speciale au fost consacrate N.T.S. specifice unor industrii chimice importante: industria azotului și cea a acidului sulfuric, industria sodei și clorosodicelor, fabricarea rășinilor sintetice și a coloranților, industria metalurgică neferoasă.

Deși lucrarea are scop didactic, ea este utilă și celor care se interesează de problemele protecției muncii în industria chimică și petrolieră.

Simona Nemeş şi V. Rozner

DOZAREA α-Al_2O_3 DIN ALUMINA CALCINATĂ, CU AJUTORUL DIFRACTOMETRULUI CU RAZE X URS-50 IM*

Pentru realizarea în bune condiţii tehnico-economice a fabricării aluminiului pe cale electrolitică, calitatea aluminei folosite ca materie primă are o importanţă hotărîtoare. Proprietăţile chimice şi fizice ale aluminei determină în mare măsură calitatea aluminiului obţinut şi consumurile specifice realizate în procesul de electroliză. Astfel impurităţile existente în alumină influenţează calitatea aluminiului produs, unele dintre ele trecînd integral în metalul ce se obţine la electroliză. Proprietăţile fizice ale aluminei — granulaţia şi compoziţia pe faze — influenţează viteza de dizolvare în topitura de criolit, ceea ce determină funcţionarea normală a celulelor de electroliză.

De asemenea, viteza de dizolvare a aluminei în topitura de criolit este influenţată, în afară de granulaţia aluminei, şi de structura şi compoziţia fazelor acesteia. Este cunoscut faptul că alumina tehnică, obţinută prin calcinarea hidratului de aluminiu, conţine mai multe forme alotropice.

De proporţia acestor forme alotropice depind viteza de dizolvare a aluminei, precum şi higroscopicitatea ei. Astfel γ-Al_2O_3 are o constantă de solubilizare mai mare decît modificaţia α, deci s-ar părea că este mai avantajoasă la electroliză; totuşi, fiind mult mai higroscopică, duce la pierderi mai mari de fluor. Modificaţia α-Al_2O_3, deşi se dizolvă mai greu în electrolit, are avantajul că nu este higroscopică şi are o greutate specifică mai mare, uneori prezentînd şi asperităţi pe suprafaţa microcristalelor, ceea ce duce la micşorarea pierderilor sub formă de praf, antrenat cu gazele de ardere, la transport sau la şarjarea cuvelor de electroliză [1].

Utilizarea difractometrului cu raze X la analiza aluminei

Analiza röntgen-structurală se bazează pe fenomenul de difracţie al undelor electromagnetice cu lungime de undă mică ($\approx$ 1Å, raze X) pe nodurile unei reţele cristaline. Sub acţiunea razelor X incidente, electronii atomilor din nodurile reţelei devin surse de unde electromagnetice sferice, care în unele direcţii se amplifică, iar în altele se sting, dînd naştere la maxime, respectiv minime de interferenţă [2].

Pentru determinarea structurilor este important să se obţină un număr cît mai mare de maxime de interferenţă, bine identificate prin măsurarea unghiului de difracţie şi a intensităţii lor.

La unele metode, maximele de interferenţă se înregistrează prin impresionare fotografică pe film, iar la altele înregistrarea se face cu ajutorul unei camere de ionizaţie sau prin folosirea unui contor Geiger-Müller. În ultimul caz înregistrarea se poate urmări la numărătorul de impulsuri şi pe o diagramă pe care înscrierea se face prin intermediul unui dispozitiv electronic [3], şi anume cu un difractometru cu contor, care, între altele, face posibilă determinarea compoziţiei de fază a aluminei calcinate, pe baza maximelor de interferenţă caracteristice fazei α-Al_2O_3.

Principiul aparatului utilizat

Pentru executarea analizei difractometrice a aluminei calcinate, s-a utilizat un difractometru cu contor Geiger-Müller, tip URS-50 IM.

Aparatul este alcătuit dintr-un bloc generator de raze X, pe care sînt montate: tubul de raze X, goniometrul şi contorul Geiger-Müller. Separat există un bloc de înregistrare care cuprinde dispozitivul de numărare a impulsurilor şi dispozitivul de înregistrare pe diagramă.

Această instalaţie permite înregistrarea automată a diagramelor intensităţilor razelor X, difractate de proba examinată, în funcţie de unghiul de deplasare.

Fasciculul de raze X emis de tubul röntgen ajunge la proba de analizat, fixată pe un suport rotativ în centrul goniometrului, este difractat şi pătrunde în contorul Geiger-Müller, aşezat pe braţul mobil al goniometrului. Impulsurile primite sînt transmise amplificat înregistratorului de impulsuri luminoase şi înregistratorului grafic.

Contorul este astfel aşezat încît să primească razele difractate de probă sub un unghi 2 θ, redînd atît poziţia fasciculului difractat cît şi intensitatea lui.

* Lucrările descrise în acest articol au fost efectuate în laboratorul röntgenografic al Uzinei de alumină din Oradea.

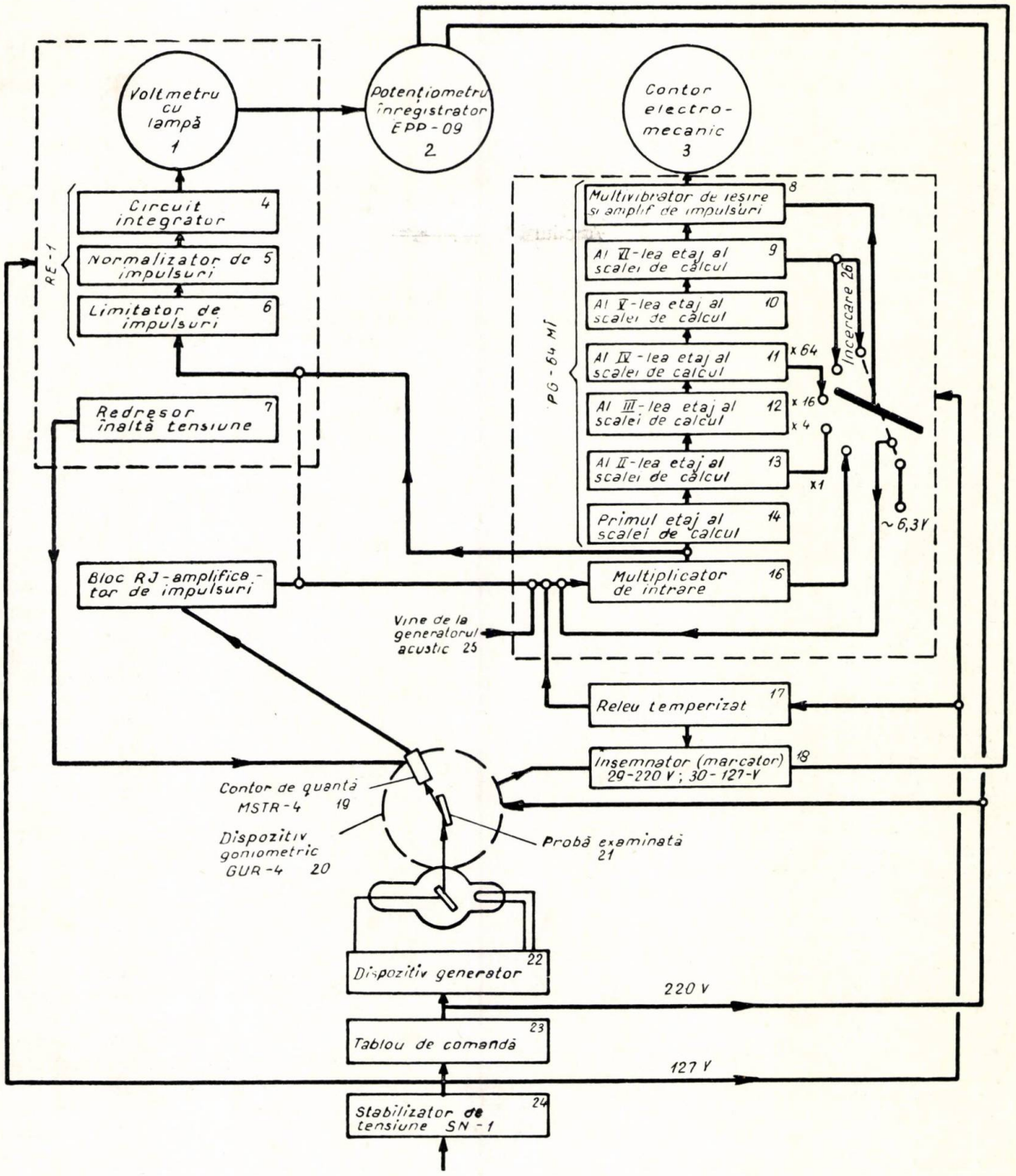


Fig. 1. Schema de principiu a aparatului cu raze X URS—50 IM.

Suportul cu proba, din centrul goniometrului, trebuie să se rotească cu jumătate din viteza de rotire a contorului — 2 θ. Dacă această condiție va fi respectată, vor fi respectate și condițiile de focalizare în tot timpul înregistrării pe diagramă.

În cazul lucrului cu scala de impulsuri, contorul și proba pot fi rotite cu mîna. Cînd se lucrează însă cu înregistrarea pe diagramă, rotirea probei și a contorului sînt sincronizate cu mișcarea hîrtiei în aparat. Datorită acestui fapt, aparatul înregistrator trasează direct pe hîrtie curba intensităților razelor X în funcție de unghiul sub care ele sînt difractate de probă și pătrund în contor. Rotirea probei independent cît și rotirea sincronizată a probei cu contorul se pot efectua automat, cu ajutorul unui motor sincron și la viteze diferite. Vitezele se fixează la alegere prin

dispozitive de la 1/16 pînă la 8 grd./min. Pentru o bună înregistrare se utilizează o viteză de deplasare a contorului destul de lentă, de 1/2—1 grd./min.

Prin numărarea impulsurilor se obţin date mai precise pentru fiecare poziţie în parte a probei, dar timpul de înregistrare şi de interpretare este mai lung. Metoda înregistrării pe diagramă este mai operativă, diagrama putînd fi urmărită direct [5].

Aparatul este alimentat cu curent de 220 V, 50 Hz, care trece printr-un stabilizator de tensiune. Anodul tubului de raze X este răcit printr-un circuit de apă de la reţeaua de apă potabilă.

Modul de lucru

În mod practic, determinarea maximelor de interferenţă se realizează cu ajutorul difractometrului, prin elaborarea diagramelor corespunzătoare fiecărei probe de alumină calcinată, iar evaluarea conţinutului de α-Al_2O_3 se face pe grafic, folosind graficul-etalon. Astfel, determinîndcu precizie înălţimea maximei caracteristice din diagrama obţinută la difractometru şi comparînd-o cu diagramele etaloanelor special pregătite în acest scop, se poate stabili cu suficientă precizie şi în mod absolut obiectiv conţinutul de α-Al_2O_3 din proba de alumină analizată.

Condiţiile de lucru în care s-au efectuat determinările au fost următoarele: tub de raze X de tip BSV-6 cu anticatod de cupru, filtru de nichel, contor tip Geiger-Müller; tensiunea de lucru 50 kV, curent de emisie 6 mA. Viteza de rotire a probei a fost de 1/2 grd./min, constanta de timp (viteza de deplasare a acului înregistrator de la diagramă) fiind fixată la poziţia III a aparatului (4 s). Înregistrarea diagramelor s-a făcut la 200 impulsuri/s.

Tabela 1

Nr. etalon	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
% α-Al_2O_3	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Părţi corindon	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Părţi MgO	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
Părţi SrF_2	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15

Pentru prepararea etaloanelor necesare la determinarea cantităţii de α-Al_2O_3 din alumina calcinată s-a pornit de la metoda preconizată de« Vereinigte Aluminium Werke», prezentată între metodele de analiză fizica a aluminei de către Organizaţia Internaţională de Standardizare — I.S.O. [4].

Ca substanţe-etalon s-au utilizat: corindon standard, marca « Veral» (Edelkorund) — Austria, cu 99% Al_2O_3 şi granulaţia cuprinsă între 40 şi 50 microni; oxid de magneziu pur fabricat în U.R.S.S.; fluorură de stronţiu pură (SrF_2) fabricaţie Riedel de Haën A. G. Hannover — R.F.G. Deci, în afară de corindon, care este componentul activ, în etalon se mai adaugă oxid de magneziu ca substanţă diluantă, precum şi fluorură de stronţiu, care are rol de substanţă de calibrare, avînd un pic intens şi stabil la $d = 3{,}352$ Å, corespunzînd la 26° 53′.

S-au preparat 10 etaloane conform reţetelor prezentate în tabela 1.

S-a făcut suspensia componentelor în alcool etilic şi s-a amestecat într-o moară de porţelan cu

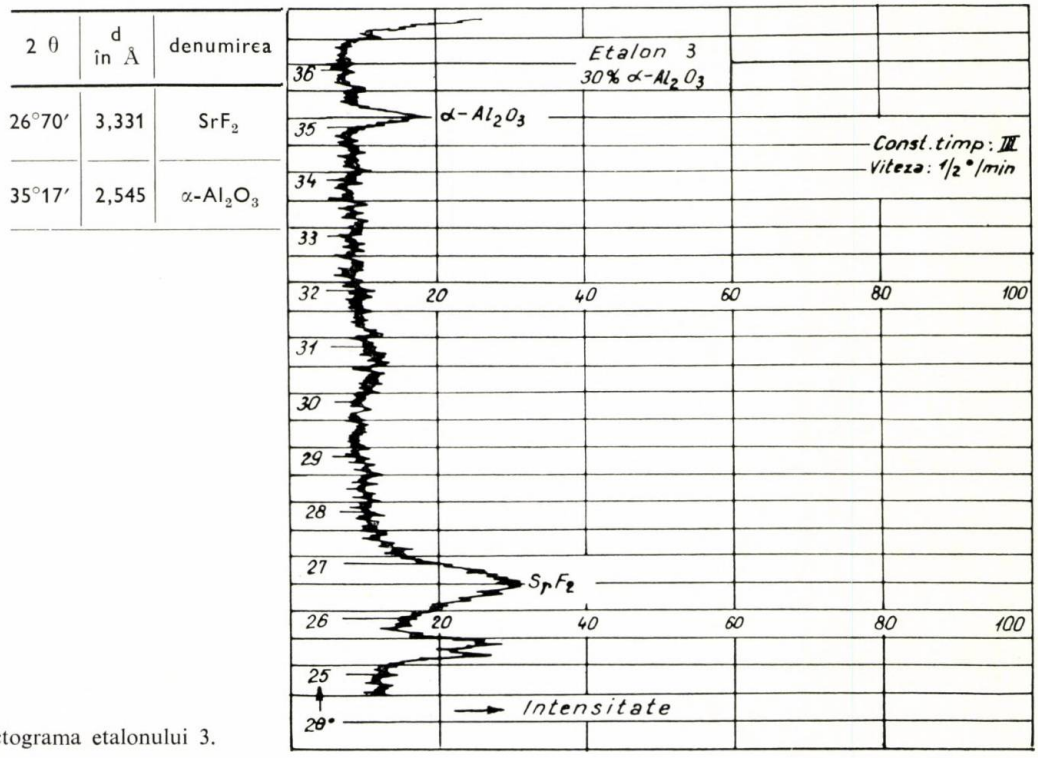


Fig. 2. Difractograma etalonului 3.

2 θ	d în Å	denumirea
26°64′	3,336	SrF_2
35°18′	2,546	α-Al_2O_3

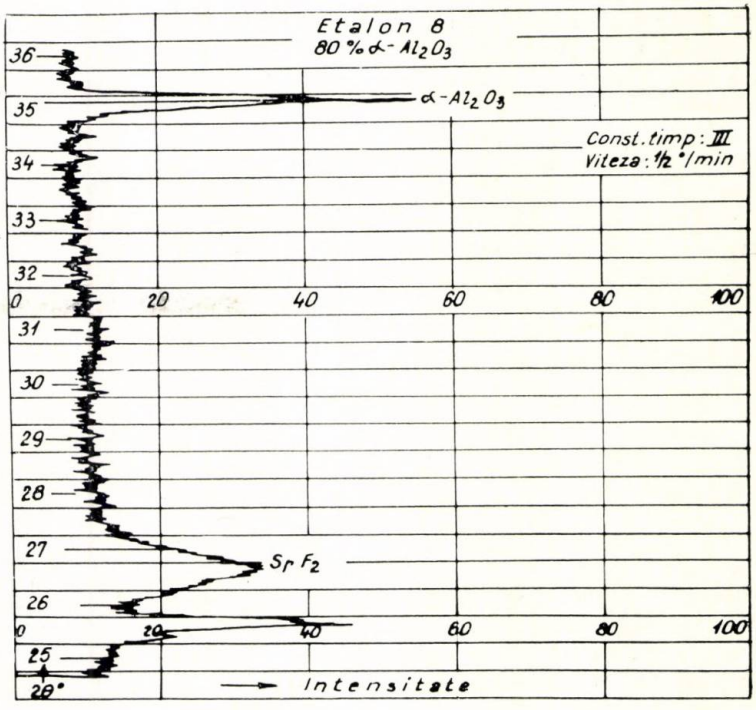


Fig. 3. Difractograma etalonului 8.

cîteva bile, timp de 1,5—2 ore. Probele astfel omogenizate au fost uscate în etuvă la 95°C, iar după uscare au fost mojarate în mojar de porțelan fiecare, timp de 15 min manual. Se menționează că este recomandabil ca probele să fie analizate la cît mai scurt timp după mojarare, deoarece cu cît stau mai mult cu atît se compactează mai greu în formă și, nefiind uniform presate, pot da erori la înregistrare.

Pentru a avea o granulație suficient de fină, toate componentele etalonului înainte de omogenizare se trec printr-o sită cu latura ochiului de 50 microni. Etaloanele astfel preparate au fost compactate în rame cu suprafața de circa 3 cm², grosimea stratului fiind de 2 mm.

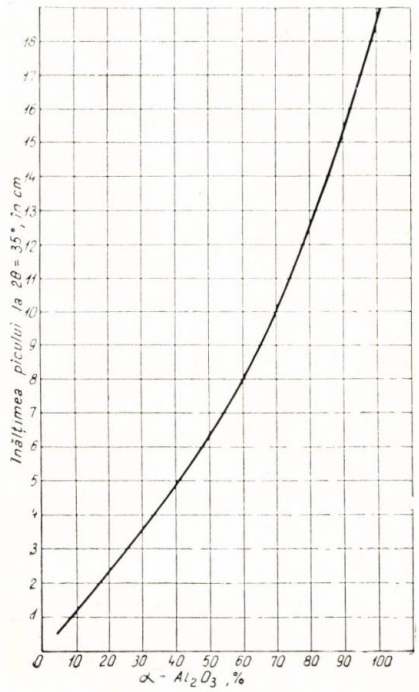


Fig. 4. Dependența înălțimii maximelor de difracție de concentrația α-Al_2O_3.

Eșantioanele au fost expuse în aparat în condițiile specificate, analizînd intervalul cuprins între 25 și 36°C pentru a cuprinde reflexiile $d = 3{,}352$ Å ale SrF_2 și $d = 2{,}552$ Å ale modificației α-Al_2O_3 indicate în metoda-standard.

După cum rezultă din cele două difractograme ale etaloanelor 3 și 8 prezentate în figurile 2 și 3, lungimea picurilor la $d = 2{,}552$ Å este diferită, indicînd creșterea proporției de α-Al_2O_3 de la etalonul 1 pînă la etalonul 10.

Valoarea lui d (echidistanța planelor reticulare) se obține citind de pe difractogramă valoarea lui 2θ în grade și căutînd în tabele speciale valoarea lui d corespunzătoare unghiului θ, exprimată în Å.

Din fiecare etalon s-au analizat cîte două probe, făcîndu-se difractograma fiecărei probe de două ori la interval de timp scurt (5—10 min). Înălțimea I a picului la $d = 2{,}552$ Å s-a stadilit prin media aritmetică a celor patru valori găsite.

Dependența lui I de concentrația α-Al_2O_3 este prezentată în figura 4. Din figură rezultă că dependența se adate de la liniaritate.

S-a măsurat de asemenea înălțimea picurilor I_1 — SrF_2 $2\theta = 26°60'$ și s-a calculat raportul $\frac{I}{I_1}$. Dependența acestui raport de concentrație α-Al_2O_3 este reprezentată în figura 5. Din figură reiese că nici această dependență nu este liniară.

Au fost măsurate apoi suprafețele picurilor I și I_1 și calculate rapoartele $\frac{SI}{SI_1}$. Rezultatele

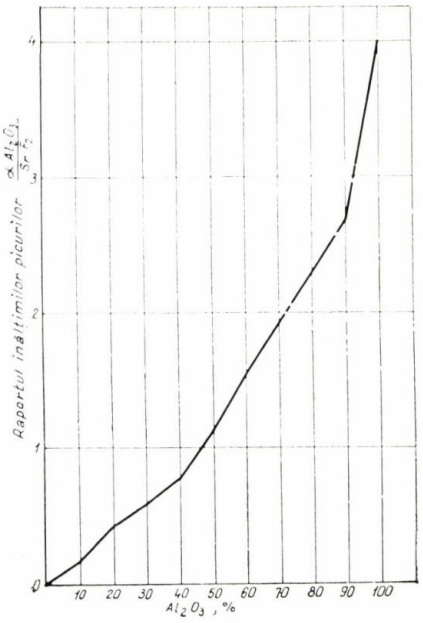


Fig. 5. Dependența raportului înălțimilor picurilor $\frac{\alpha\text{-}Al_2O_3}{SrF_2} = \frac{I}{I_1}$ de concentrația $\alpha\text{-}Al_2O_3$.

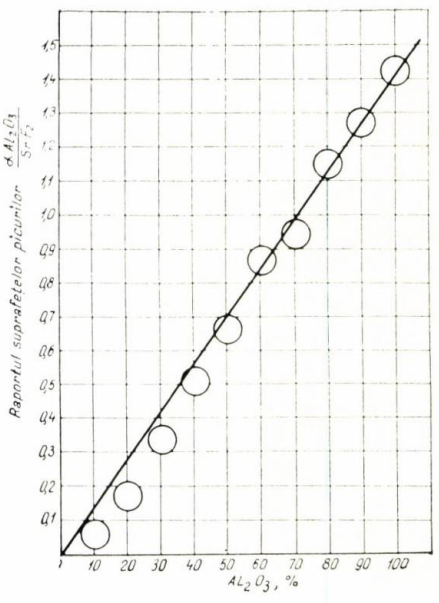


Fig. 6. Dependența raportului suprafețelor picurilor $\frac{\alpha\text{-}Al_2O_3}{SrF_2} = \frac{SI}{SI_1}$ de concentrația $\alpha\text{-}Al_2O_3$.

sînt prezentate în figura 6, de unde reiese că această dependență este liniară în limita erorilor de măsură $\pm$ 3%.

Determinarea concentrației $\alpha\text{-}Al_2O_3$ din raportul $\frac{SI}{SI_1}$ apare ca cea mai indicată. În practică este însă mai simplu de măsurat intensitățile și de determinat concentrația $\alpha\text{-}Al_2O_3$ după graficul din figura 5 sau chiar după diagrama din figura 4, avînd grijă să se verifice etalonarea din timp în timp. Eroarea în acest caz crește la 4—5%, ceea ce este satisfăcător pentru necesitățile industriei.

Toate probele de alumină ce se analizează la difractometru trebuie preparate după metoda expusă anterior, luînd proporțiile etalonului 10. Lucrîndu-se cu cantități de ordinul gramelor, omogenizarea și uscarea probei omogenizate se realizează în timp relativ scurt, după care se poate trece la determinarea propriu-zisă, care durează circa 30—40 min pentru o probă.

Pentru a se obține rezultate cît mai precise, trebuie acordată o grijă deosebită preparării probei pentru difractometru. Compactarea ei și obținerea feței perfect plane influențează mult rezultatele.

Concluzii

Din cele expuse rezultă că utilizarea difractometrului cu raze X pentru determinarea conținutului de $\alpha\text{-}Al_2O_3$ din alumina calcinată oferă o metodă modernă, obiectivă și operativă în controlul compoziției de fază a aluminei.

Bibliografie

1. Filip, I., Kathrein, A., Mitran, I., Trifu, C., Ștefănoiu, C. și Vîgă, P. Tehnologia fabricării aluminei și aluminiului. Ed. didactică și pedagogică, București, 1964.
2. Mastacan, G. și Ciocănel, Al. Studiul cristalelor cu raze X. Ed. tehnică, București, 1962.
3. Codarcea, Al. Mineralogie. 1. Cristalografia. Ed. didactică și pedagogică, București, 1965.
4. I.S.O. Metodele de analiză ale aluminei, probele fizice prezentate de Vereinigte Aluminium Werke.
5. Guinier, A. Théorie et technique de la radiocristallographie. Ed. Dunod, Paris, 1964.

I. Al. Crișan și Maria-Magdalena Pfeiffer

Analiza complexonometrică a unui oțel aliat cu nichel și crom

Pînă în prezent, cele mai multe metode complexometrice se ocupă cu determinarea unor cationi sau anioni din soluțiile pure ale acestora și mai puțin cu analiza unor amestecuri [1—3]. În ce privește analiza unor amestecuri de crom, nichel și fier, se cunosc numai metode pentru analiza complexonometrică a unor amestecuri binare. Astfel, pentru amestecul de fier și nichel se folosesc procedeele date de Wilkins [4], Přibil și Kopanica [5], Nelson și Wranghell [6], Berndt și Sara [7], Přibil și Vesely [8], pentru amestecul de fier și crom se pot aplica procedeele date de Wehber [9] și Přibil și Vesely [10], iar pentru amestecul de nichel și crom procedeul lui Wilkins [11].

În această lucrare se prezintă o metodă de analiză complexonometrică a amestecului de fier, crom și nichel, metodă care a fost aplicată la analiza unui oțel special.

a) Calculul condițiilor de lucru

Aflarea condițiilor de lucru în care se va efectua o titrare oarecare trebuie să țină seamă de principalele reacții chimice ce pot avea loc în decursul respectivei titrări. Astfel, în cazul titrărilor complexonometrice trebuie avute în vedere echilibrele care au loc între reactivul titrant și speciile chimice din soluție, între participanții reacției fundamentale de titrare (reactanți și produse) și sistemul de iddicare, îdtre speciile chimice din soluție și mediul de reacție etc. Cum însă în multe cazuri se cunosc numai o parte dintre principalele echilibre, condițiile de lucru se aleg empiric. La determinarea complexonometrică a unor specii chimice aflate singure în soluție, alegerea condițiilor de lucru nu prezintă o problemă prea grea, spre deosebire de cazul amestecurilor, unde în soluția de titrat se suprapun mai multe echilibre complexe.

În ce privește amestecul de fier și crom, condițiile de lucru au fost studiate în alte lucrări [12—14]; s-a arătat, de exemplu, că fierul (III) se poate titra direct cu complexon III la $p\mathrm{H}=1$ în prezența cromului (III); apoi, pe aceeași probă, se poate determina cromul (III), prin retitrarea excesului de complexon III cu $FeCl_3$ la $p\mathrm{H} > 2-3$, folosindu-se în ambele cazuri acidul sulfosalicilic drept indicator.

Pentru a putea trage concluzii asupra condițiilor ce trebuie alese la analiza amestecului de față, este necesar să se cunoască însă domeniul de stabilitate a etilendiamintetraacetatului de nichel (II) (notat prescurtat NiY^{2-}) în prezența unor complexanți auxiliari și în prezența acizilor și bazelor. Se impune deci calculul condițiilor în care pot avea loc reacțiile:

$$NiY^{2-} + 2H^{+} \rightleftarrows H_2Y^{2-} + Ni^{2+} \qquad (1)$$

$$NiY^{2-} + 2HO^{-} \rightleftarrows Ni(OH)_2 + Y^{4-} \qquad (2)$$

$$NiY^{2-} + 6NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+} + Y^{4-} \qquad (3)$$

$$NiY^{2-} + 4CN^{-} \rightleftarrows [Ni(CN)_4]^{2-} + Y^{4-} \qquad (4)$$

Aceste reacții sînt, de fapt, reacții de substituție cu reactant neparticipant la alte echilibre, de tipul general:

$$mP_pQ_q + rR \rightleftarrows nP_lR_v + mqQ \qquad (5)$$

sau:

$$mM_pZ_q + rHO^{-} \rightleftarrows nM_l(OH)_v^{(ql-v)+} + mqZ^{p-} \qquad (6)$$

pentru care s-a arătat [13] că este valabilă egalitatea:

$$[R] = \sqrt[r]{\frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{n+mq} \cdot K_{P_pQ_q}^m}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot K_{P_lR_v}^n}} \qquad (7)$$

Tabela 1

*p*H-ul DE ÎNCEPUT ȘI SFÎRȘIT DE DESCOMPUNERE A NiY^{2-} SUB ACȚIUNEA ACIZILOR TARI ȘI BAZELOR TARI

R	H^+				HO−			
c_0 \ β	10^{-3}	10^{-2}	0,99	0,999	10^{-3}	10^{-2}	0,99	0,999
10^{-1}	2,41	1,41	−1,58	−2,08	14,07	15,07	18,07	18,57
10^{-2}	2,91	1,91	−1,08	−1,58	13,57	14,57	17,57	18,07
10^{-3}	3,41	2,41	−0,58	−1,08	13,07	14,07	17,07	17,57

Tabela 2

VALORILE log [R] LA DESCOMPUNEREA NiY^{2-} SUB ACȚIUNEA NH_3 ȘI CN^-

R / β / c_0	NH_3				CN^-			
	10^{-3}	10^{-2}	0,99	0,999	10^{-3}	10^{-2}	0,99	0,999
10^{-1}	0,518	0,851	1,851	2,018	−0,537	−0,038	1,462	1,712
10^{-2}	0,351	0,622	1,685	1,851	−0,787	−0,712	1,212	1,462
10^{-3}	0,182	0,518	1,518	1,685	−1,037	−0,962	0,960	1,212

precum și:

$$[H^+] = \sqrt[r]{\frac{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot P^r_{H_2O} \cdot K^n_{M_t(OH)_v^{(qt-v)+}}}{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{n+mq} \cdot K^m_{M_pZ_q}}} \qquad (8)$$

unde:

c_0 este concentrația analitică a substanțelor P_pQ_q și M_pZ_q;

β — gradul de transformare a acestor substanțe în decursul reacțiilor;

P_{H_2O} — produsul ionic al apei;

K — constanta de stabilitate a substanței precizate la indice.

Aplicînd aceste formule la reacțiile (1) — (4), se obțin datele din tabelele 1 și 2, dacă se acceptă următoarele constante:

$K_{NiY^{2-}} = 10^{18,6}$ [15], $K_{H_2Y^{2-}} = 10^{16,423}$ [15], $K_{Ni(OH)_2} = 10^{11,46}$ [16], $K_{Ni(NH_3)_6^{2+}} = 10^{8,40}$ [17] și

$K_{Ni(CN)_4^{2-}} = 10^{13,75}$ [18].

Datele din tabelele 1 și 2 permit să se observe următoarele: complexonatul de nichel (II) începe să se descompună sub acțiunea unui acid tare la pH = 3—4, iar sub acțiunea unei baze tari, la pH=13—14, deci între pH=4 și pH=13 este stabil.

Totuși, în prezența unor complexanți auxiliari (de exemplu NH_3, CN^-) se poate descompune mai mult sau mai puțin și în acest domeniu de pH. Astfel, cianura descompune NiY^{2-} în cantități apreciabile chiar în soluții diluate de cianură, iar la concentrații mai mari de 1 mol CN^-/l NiY^{2-} este practic total descompus, justificîndu-se deci teoretic unele metode bazate pe descompunerea NiY^{2-} cu CN^-. În același timp se observă că NH_3 este potrivit pentru rolul de sistem-tampon, deoarece nu descompune NiY^{2-} decît în concentrații mari, iar descompunerea totală ar necesita concentrații de amoniac practic nerealizabile.

b) **Partea experimentală**

Ținînd seamă de condițiile de lucru menționate pentru determinarea amestecului de fier și crom și de observațiile asupra stabilității complexonatului de nichel (II), pentru determinarea complexonometrică a fierului (III), nichelului (II) și cromului (III) se poate proceda în modul următor:

— se titrează mai întîi fierul (III) direct cu complexon III în prezență de acid sulfosalicilic la pH = 1, cînd NiY^{2-} și CrY^- nu se formează;

— se titrează nichelul (II) direct cu complexon III în prezență de murexid la pH = 8 (stabilit cu amestec-tampon format din NH_4OH și NH_4Cl), cînd CrY^- nu se formează;

— se determină cromul (III), după fierberea soluției cu un exces de complexon III, prin retitrarea excesului de complexon III cu o soluție de $FeCl_3$ 0,02 m în prezență de acid sulfosalicilic, la pH = 4—5 (stabilit cu o soluție de acid acetic și acetat de sodiu), după neutralizarea soluției amoniacale cu HCl diluat.

Tabela 3

Proba	Fe, mg			Ni, mg			Cr, mg		
	luat	aflat	diferență	luat	aflat	diferență	luat	aflat	diferența
1	16,76	16,65	−0,11	2,25	2,242	−0,008	1,17	1,179	+0,09
2	16,76	16,86	+0,10	2,25	2,206	−0,044	1,17	1,158	−0,012
3	16,76	16,76	±0,00	2,25	2,223	−0,017	1,17	1 179	+0,009
4	16,76	16,63	−0,13	2,25	2,229	−0,021	1,17	1,168	−0,002

În tabela 3 se dau rezultatele obținute cu această metodă la analiza unor amestecuri sintetice de Fe^{3+} + Ni^{2+} + Cr^{3+}.

Datele din tabela 3 arată concordanța rezultatelor experimentale confirmînd deci concluziile.

Pe aceste baze s-a pus la punct următoarea metodă pentru analiza complexonometrică a unui oțel aliat cu nichel și crom:

— o probă de aproximativ 2 g oțel se încălzește cu 70 cm^3 HCl concentrat și 20 cm^3 HNO_3 (67%) pînă la solubilizare totală, apoi soluția se aduce într-un balon cotat de 1 000 cm^3 și se completează la semn cu apă distilată;

— o cotă-parte, ce conține aproximativ 2—5 mg Ni și 8—15 mg Cr, se aduce la $pH = 1$ (cu amoniac și acid clorhidric), apoi se titrează fierul (III) cu o soluție de complexon III 0,02 m în prezență de 1 cm^3 soluție de acid sulfosalicilic 5%, pînă la virajul culorii de la roșu-portocaliu la galben-verzui.

În continuare, proba se aduce la $pH = 8$ cu o soluție-tampon (NH_4OH + NH_4Cl), se adaugă 0,3 g murexid amestecat cu KNO_3 (1 : 300) și se titrează cu aceeași soluție de complexon III, dintr-o microdiuretă, pînă la virajul culorii de la galben-portocaliu la violet. În acest mod se obține nichelul.

În final, la aceeași probă se adaugă HCl concentrat (pentru neutralizare și distrugerea murexidului), apoi un exces cunoscut de complexon III, se fierbe 1—2 min și se aduce la $pH = 4—5$ cu o soluție de acetat de sodiu 3%; excesul de complexon se retitrează cu o soluție de $FeCl_3$ 0,02 m pînă la virajul culorii de la violaceu-deschis la roșu-violet.

În tabela 4 se dau rezultatele obținute cu această metodă la analiza unui oțel special, comparativ cu rezultatele obținute cu următoarea metodă bazată pe determinări clasice:

— dintr-o cotă-parte de 100 cm^3 din soluția de analizat se precipită cu amoniac $Fe(OH)_3$ și $Cr(OH)_3$, nichelul trecînd în soluție ca amină complexă. După filtrarea precipitatului, din soluție se determină nichelul (II) cu oximă, în modul cunoscut.

Precipitatul cu hidroxizii de fier (III) și crom (III) se dizolvă pe filtru cu HCl 2*n*, soluția obținută se tratează cu 25—30 cm^3 NaOH 10% și 50 cm^3 H_2O_2 3%, se fierbe pînă nu se mai degajă bule de oxigen, apoi se răcește, se neutralizează cu HCl 2*n*, se aduce la $pH = 1$ și se precipită $Fe(OH)_3$ cu amoniac, după procedeul obișnuit. Precipitatul filtrat se calcinează la Fe_2O_3.

Din soluția de la separarea $Fe(OH)_3$ se determină cromatul pe cale iodometrică, adăugîndu-se 5 g KJ și apoi 20 cm^3 HCl (1 : 2) și titrîndu-se iodul rezultat cu tiosulfat de sodiu în prezență de amidon.

Datele din tabela 4 arată că metoda complexonometrică dă rezultate comparabile, în limita erorilor obișnuite volumetrice, și ca atare poate fi acceptată ca o metodă rapidă de analiză pentru oțelurile aliate cu nichel și crom. Efectuarea unei probe cu cele trei elemente nu durează mai mult de 40—45 min.

Metoda propusă în această lucrare are avantaje multiple față de metodele folosite în prezent pentru determinarea cromului (conform STAS 2016—62) și nichelului (conform STAS 2017—63) din fonte și oțeluri aliate, atît prin rapiditate și simplitate, cît și prin faptul că nu necesită aparatură specială (*p*H-metre, colorimetre etc.) și nici reactivi mulți și scumpi.

Tabela 4

Proba		Fe, %		Ni, %		Cr, %	
		metodă gravimetrică	metoda complexonometrică	metoda gravimetrică	metoda complexonometrică	metoda iodometrică	metoda complexonometrică
I (2,0881 g oțel)	a.	87,70	88,60	2,59	2,68	7,99	8,30
	b.	87,30	88,07	2,56	2,52	8,80	8.30
	c.	87,60	88,60	2,40	2,42	8,03	8,10
	d.	88,30	89,10	2,43	2,63	7,99	8,05
Media a—d		87,72	88,59	2,49	2,56	8,20	8,18
II (1,9592 g oțel)	a.	86,60	88,30	2,50	2,68	8,61	9,01
	b.	89,80	88,50	2,50	2,52	8,47	8,58
	c.	88,50	87,60	2,29	2,42	8,57	8,58
	d.	90,01	87,60	2,37	2,63	8,32	8,80
Media a—d		88,77	88,00	2,41	2,31	8,48	8,74
III (2,1500 g oțel)	a.	86,80	87,20	2,09	2,81	8,78	8,36
	b.	86,70	87,50	2,11	3,03	8,78	8,85
	c.	87,09	88,00	2,34	2,82	8,61	8,40
	d.	87,70	87,09	2,39	2,94	8,76	8,36
Media a—d		87,07	87,47	2,21	2,90	8,73	8,49
Media I—III		88,52	88,59	2,55	2,59	8,47	8,47

Bibliografie

1. Schwarzenbach, G. Die komplexometrische Titration, II Aufl., Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 1956.
2. Barnard A. J., jr., Broad, W. C. și Flaschka, H. În: Chem. Anal., **45**, 1956, p. 86, 111; **46**, 1957, p. 18, 46, 76. Flaschka, H., Barnard, A. J., jr., și Broad, W. C. În: Chem. Anal., **46**, 1957 p. 106; **47**, 1958, p. 22, 52, 78, 109.
3. Přibil, R. Complexonii în chimia analitică (trad. din limba cehă) Editura tehnică, București, 1961.
4. Wilkins, D. H. În: Anal. Chim. Acta, **20**, 1959, p. 271.
5. Přibil, R. și Kopanica, M. În: Chem. Anal., **48**, 1959 p. 66.
6. Nelson, V. A. și Wrangel, L. J. În: Anal. Chem., **32**, 1960 p. 99.
7. Berndt, L. W. și Sara, I. În: Talanta, **8**, 1961 p. 653.
8. Přibil, R. și Vesely, V. În: Talanta, **9**, 1962 p. 939.
9. Wehber, P. În: Z. Anal. Chem., **150**, 1956, p. 186.
10. Přibil, R. și Vesely, V. În: Chem. Anal., **50**, 1961 p. 100.
11. Wilkins, D. H. În: Talanta, **4**, 1960 p. 182.
12. Liteanu, C. și Crișan, I. În: Studii și cerc. chimie, Cluj, **12**, 1961, p. 261.
13. Liteanu, C. și Crișan, I. În: Studia Univ. Babeș-Bolyai, Cluj Ser. Chemia, 1963, fasc. **2**, p. 113; Chem. Abstr., **61**, 1964, 11 600 e.
14. Crișan, I. Contribuții la determinarea complexonometrică a fierului (III), aluminiului (III) și cromului (III), Disertație, Cluj, 1964.
15. Schwarzenbach, G., Gut, R. și Anderegg, G. În: Helv. Chim. Acta, **37**, 1954, p. 937.
16. Axelrud, N. V. În: Ukrain. Him. **J. 25**, 1959, p. 14.
17. Bjerrum, J. Metal ammine formation in aqueous solution. P. Haase and Son, Copenhagen, 1957, citat după [19].
18. Masaki, K. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **6**, 1931 p. 233, citat după [19]
19. Bjerrum, J., Schwarzenbach, G. și Sillen, L. G. Stability Constants. The Chemical Society London, Inorg. Lig., 1958, p. 34 și 48.

PROTECȚIA MUNCII

Z. Gherșin

DOZAREA ε-CAPROLACTAMEI ÎN AER

Caprolactama se obține prin transpoziția Beckmann din ciclohexanonoximă. Se prezintă sub formă de cristale albe, cu miros ușor aromatic, solubilă în apă, alcool, benzen și alți dizolvanți organici.

Caprolactama se folosește ca materie primă la obținerea poliamidei din care se fabrică firele și fibrele de relon. În acest caz, impurificarea atmosferei cu această substanță este crescută, deoarece, atît în fazele de obținere cît și de polimerizare, caprolactama este menținută la temperatură ridicată, fapt impus de parametrii procesului tehnologic. În atmosfera de lucru cu caprolactamă s-au observat la oameni manifestări de irascibilitare, dureri de cap și somn neliniștit [1].

Concentrația maximă admisă este de 10 mg caprolactamă/m^3 aer.

În consecință, s-a pus problema cercetării și stabilirii unei metode de dozare a caprolactamei în aer care să permită cunoașterea concentrațiilor în atmosfera diferitelor locuri de muncă unde apare această noxă.

În scopul dozării din soluții apoase, ape reziduale etc., s-au elaborat diferite metode de dozare a caprolactamei. Astfel, K. Czerepko a arătat că metadinitrobenzenul în mediu de hidroxid de potasiu cu caprolactama dă o colorație roz-violetă [2].

Aplicînd cromatografia pe hîrtie, K. Czerepko determină caprolactama cu cloroform și acetat de etil [3].

R. V. Voitsechovski și colaboratorii au indicat o metodă de dozare a caprolactamei în apele reziduale folosind cloroformul, care cu caprolactama dă o colorație verde-gălbuie [4].

Folosind metoda de sedimentare, A. S. Maslennikov indică metoda de dozare a caprolactamei prin precipitare cu acidul fosfomolibdenic. Alte metode indică dozarea caprolactamei în funcție de conținutul în azot rezultat din distrugerea moleculei de caprolactamă. Azotul obținut este trecut într-o sare de amoniu care se dozează volumetric [5], sau colorimetric, cu ajutorul reactivului Nessler [6, 7, 8].

Literatura de specialitate citează o metodă colorimetrică de dozare a caprolactamei în soluții apoase, avînd ca principiu formarea acizilor hidroxamici, care dau cu fierul trivalent combinații complexe de culoare roșie-brună [9, 10, 11].

S-au verificat ultimele trei metode:

1. Metoda de sedimentare a precipitatului rezultat în urma reacției dintre caprolactamă și acidul fosfomolibdenic s-a dovedit a fi prea puțin sensibilă față de cerințele normelor sanitare.

2. Metoda de dozare a caprolactamei funcție de conținutul de azot nu a corespuns cerințelor de specificitate, caprolactama găsindu-se în majoritatea locurilor de muncă împreună cu amoniacul sau alți compuși cu azot în moleculă.

3. Metoda colorimetrică de transformare a caprolactamei în acid hidroxamic și dozarea acestuia cu ioni de fier trivalent se bazează pe următoarele reacții:

— Descompunerea caprolactamei prin încălzire cu hidroxilamină și formarea acizilor hidroxamici:

$$\underbrace{CO-NH}_{R} + NH_2OH\cdot HCl = R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NHOH + NH_4Cl$$

— Acizii hidroxamici formați reacționează cu ionii de fier trivalent, formînd hidroxamat feric, de culoare roșie-brună:

$$3R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NHOH + Fe^{3+} \rightarrow (R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NHO)_3Fe + 3H^+$$

Interferă acidul formic și substanțe care reacționează cu ionii de fier trivalent cu formarea de compuși colorați (fenoli și derivații lui rodanați).

Nu interferă ciclohexanul, nitrociclohexanul, ciclohexanolul, benzenul, nitrobenzenul, ciclohexanonoxima și acidul adipic.

Acestă metodă corespunde cerințelor de specificitate și sensibilitate impuse de procesul tehnologic folosit și de normele sanitare în vigoare. Ca urmare s-au făcut adaptările pentru dozarea în aer, stabilindu-se modul de recoltare și metoda de lucru.

Totodată s-a ținut seamă de necesitatea introducerii acestei metode în seria determinărilor curente, efectuîndu-se modificările necesare în acest sens. S-a experimentat absorbția caprolactamei prin trei vase microabsorbante, conținînd fiecare cîte 4 ml apă distilată, cu viteza de aspirație a aerului 0,3—0,5 l/min. Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 1.

La viteze de 0,3—0,5 l/min, caprolactama se absoarbe complet în primele două vase microabsorbante. Pentru a crea posibilitatea dozării simultane a probelor recoltate, folosind aparatură simplă și accesibilă, am înlocuit distrugerea caprolactamei la

Tabela 1

Nr. determinării	Primul vas microabsorbant, mg	Al doilea vas microabsorbant, mg	Al treilea vas microabsorbant, mg
1	0,75	0,14	0
2	0,68	0,1	0
3	0,3	0,03	0
4	0,34	0	0
5	0,28	0,03	0
6	0,15	0	0

fierbere timp de 30 min în baloane cu refrigerente prin eprubete cu dopuri de cauciuc perforate, prin care trece cîte un tub de sticlă lung de 50 cm fiecare, fierberea efectuîndu-se pe baie de apă timp de o oră.

Timpul de distrugere a fost verificat prin fierberea aceleiași cantități de caprolactamă direct și pe baie de apă. Rezultatele sînt trecute în tabela 2.

Metoda de lucru

Reactivi

- Clorhidrat de hidroxilamină 3 *M*.
- Hidroxid de sodiu 1 *N*.
- Acid clorhidric 2 *N*.
- Clorură ferică, soluție 10%.
- Soluție-standard de caprolactamă:

1 ml = 0,5 mg

Recoltarea probelor

Se aspiră 20—30 l aer cu o viteză de 0,3—0,5 l/min, prin două vase microabsorbante legate în serie, conținînd fiecare cîte 4 ml de apă distilată.

Modul de lucru

Proba recoltată se aduce cantitativ într-o eprubetă, cîte una pentru fiecare vas microabsorbant. Se adaugă apoi 1,6 ml clorhidrat de hidroxilamină 3 *M* și 0,4 ml hidroxid de sodiu 1 *N*. Eprubeta se închide cu un dop perforat în care este introdus un tub de sticlă cu lungimea de 50 cm și se introduce într-o baie de apă care fierbe. După o oră se răcește proba. Se adaugă 0,2 ml acid clorhidric 2 *N* și 1,2 ml soluție clorură ferică 10%. Se amestecă, lăsîndu-se 10 min pentru dezvoltarea culorii.

Densitatea optică a soluției colorate se măsoară cu un filtru albastru-verde, $\lambda = 500$ nm, pe cuva de 1 cm.

S-a întocmit o scară-etalon cu: 0—0,1—0,2—0,4—0,6—0,8—1,0—1,2—1,4—1,6—1,8—2,0 mg caprolactamă, completînd volumul la

Tabela 2

Caprolactamă luată în cercetare, mg	Fierbere directă 30 min	Fierbere pe baie de apă	
		30 min	60 min
	Extincția citită		
0,1	0,06	0,035	0,068
2,0	0,31	0,218	0,351

Tabela 3

Concentrații în caprolactamă, mg	Extincția etalonului	Extincția etalonului — extincția probei oarbe
0	0,05	0
0,1	0,068	0,018
0,2	0,08	0,030
0,4	0,118	0,068
0,6	0,140	0,090
0,8	0,168	0,118
1,0	0,203	0,153
1,2	0,235	0,185
1,4	0,263	0,213
1,6	0,296	0,246
1,8	0,322	0,272
2,0	0,351	0,301

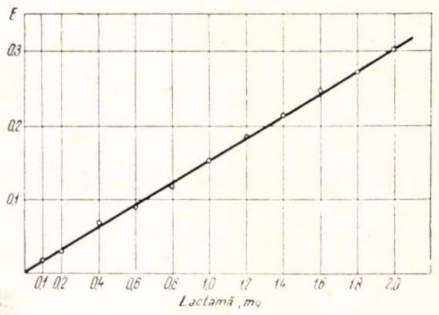


Fig. 1

4 ml. În continuare s-a lucrat conform metodei expuse.

Citirile s-au făcut la spectrocolorimetru « Spekol », folosind drept lichide de referință apa.

Extincțiile citite sînt indicate în tabela 3.

Din extincția probei se scade extincția corespunzătoare probei oarbe. Cu ajutorul extincției obținute, din grafic se determină concentrația:

$$\text{mg caprolactamă/m}^3\text{ aer} = \frac{C_I + C_{II}}{V} \cdot 1\,000,$$

în care:

C_I este concentrația de caprolactamă din primul vas microabsorbant;

C_{II} — concentrația de caprolactamă din al doilea vas microabsorbant;

V — volumul de aer recoltat, l.

Experimentînd metoda în diferite locuri de muncă în care caprolactama se găsește ca noxă permanentă, s-au obținut valori cuprinse între 2 și 35 mg/m³ aer.

Concluzii

Folosind metoda colorimetrică de transformare a caprolactamei în acizi hidroxamici și dozarea acestora cu ioni de fier trivalent, s-a adoptat o metodă pentru dozarea caprolactamei în aer.

Metoda este specifică.

Sensibilitatea metodei este de 0,1 mg la 4 ml soluție de analizat.

S-au cercetat factorii care influențează recoltarea. Folosirea apei ca absorbant, în două vase microabsorbante legate în serie, asigură reținerea caprolactamei. Timpul de recoltare este scurt. Pentru atingerea concentrației maxime admise sînt suficienți 10 l aer (20 — 35 min). Metoda expusă este avantajoasă, fiind simplă și comodă, nu cere aparatură specială și permite efectuarea în serie a determinărilor.

Bibliografie

1. Lazarev, N. V. Vrednîe vescestva v promîșlenosti, I, Moscova, 1965, p. 425.
2. Czerepko, K. În: Z. Anal. Chem., **182**, 1961, p. 269—270.
3. Czerepko, K. În: Microchimica Acta, 1962, p. 417—420.
4. Voitschovski, R. V. În: C.A., **58**, 1963, 3195 d.
5. Albert, F. și Greff, C. Analiza chimică organică. Ed. tehnică, București, 1962, p. 337.
6. Alekseeva, N. V., Andronov, B. E., Gurvit, S. S. și Jitkova, A. S. Determinarea substanțelor toxice în atmosfera uzinelor, București, I.D.T., 1955, p. 64—67.
7. Apostolache, S. În: Rev. Chim., București, **13**, nr. 10, oct.1962, p. 615—617.
8. Jacobs, M. B. The Analytical Chemistry of Industrial Poisons Hazards and Solvents, New York, 1949, p. 364—365.
9. Istomina, K. E. și Ionova, L. A. În: Zavodsk labor, **27**,1961, p. 160—162.
10. Ruskih, A. A. În: Ghighiena truda i profesionalniie zaboleniia, nr. 9, 1965, p. 59.

SCURTE COMUNICARI

D. Marcus şi I. Weiser: **Contribuţii la studiul obţinerii oxidului de magneziu din dolomită şi din leşii reziduale de clorură de calciu de la fabricarea sodei**

Pentru aplicarea tehnologiilor moderne în industria metalurgică sînt necesare produse refractare de calitate superioară, în special refractare bazice al căror component principal este oxidul de magneziu. Întrucît pînă în prezent nu s-a semnalat existenţa unor zăcăminte de magnezită naturală în ţară, numeroase colective de cercetare s-au preocupat de problema obţinerii oxidului de magneziu pe cale chimică [1—5] în vederea asigurării bazei de materii prime pentru fabricarea refractarelor bazice.
Printre procedeele cercetate figurează şi obţinerea MgO din dolomită şi leşii reziduale de clorură de calciu de la fabricarea sodei.

Fazele principale ale procesului

Pentru obţinerea MgO prin acest procedeu, fazele principale sînt:

— Calcinarea dolomitei

$$\underset{\text{dolomită crudă}}{CaCO_3 \cdot MgCO_3} \rightarrow \underset{\substack{\text{dolomită}\\ \text{calcinată}}}{CaO \cdot MgO} + 2\,CO_2$$

— Obţinerea laptelui de dolomită

$$\underset{\substack{\text{dolomită}\\ \text{calcinată}}}{CaO \cdot MgO} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{lapte de dolomită}}{Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2}$$

— Prepararea soluţiei de $MgCl_2$ prin carbonatarea amestecului de lapte de dolomită cu leşie reziduală de clorură de calciu şi separarea prin filtrare a precipitatului de $CaCO_3$:

$$Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 + CaCl_2 + 2CO_2 \rightarrow 2\,\underset{\text{precipitat}}{CaCO_3} + \underset{\text{soluţie}}{MgCl_2} + 2\,H_2O$$

— Precipitarea hidroxidului de magneziu prin tratarea soluţiei de $MgCl_2$ cu lapte de dolomită:

$$MgCl_2 + Mg(OH)_2 \cdot Ca(OH)_2 \rightarrow 2\,\underset{\text{precipitat}}{Mg(OH)_2} + \underset{\text{soluţie}}{CaCl_2}$$

— Obţinerea MgO prin spălarea, filtrarea, uscarea şi calcinarea precipitatului de hidroxid.
Faza laborator a acestei metode a fost pusă la punct de către colective complexe de cercetare de la ICECHIM şi ICEM. În cele ce urmează se vor arăta rezultatele obţinute în urma lucrărilor efectuate într-o staţie experimentală a cărei capacitate de producţie era de 1,5 t/24 h *. Fluxul tehnologic aplicat este arătat în figura 1.

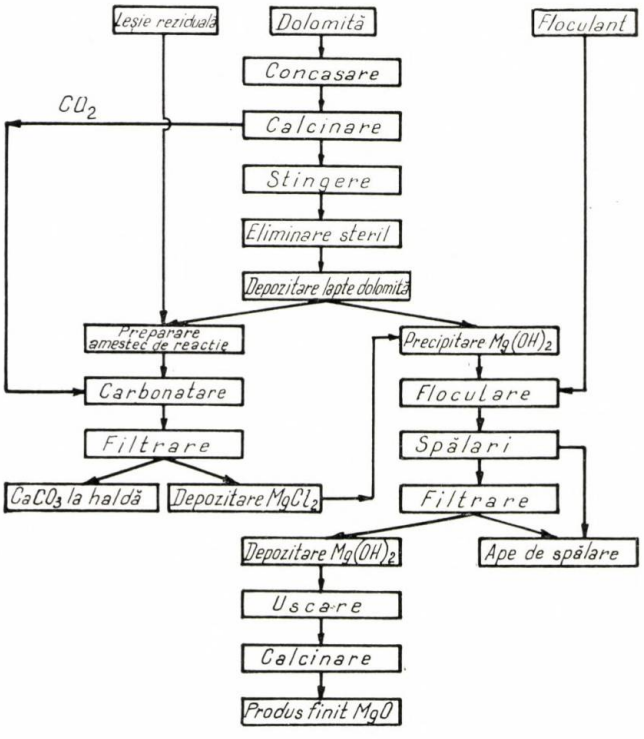


Fig. 1.

Materiile prime

S-au folosit dolomită de la Buru şi leşie finală de $CaCl_2$ de la fabricarea sodei, care au avut compoziţiile chimice redate în tabela 1.
Se menţionează că pentru uşurarea operaţiei de decantare şi filtrare a hidroxidului de magneziu s-a folosit un adaos floculant — o soluţie (0,3%) de poliacrilamidă.

Parametrii optimi stabiliţi în urma lucrărilor efectuate

— Concasarea dolomitei — la dimensiunea de 3—5 cm.
— Calcinarea dolomitei în cuptor rotativ — temperatura de calcinare circa 1 200°C. P.C.-ul dolomitei calcinate nu trebuie să depăşească 0,5—0,8% (la fiecare procent de P.C., produsul finit se impurifică cu circa 2% CaO).
Dolomita trebuie să fie introdusă în fabricaţie în cel mult 10—15 ore după calcinare, pentru a evita recarbonatarea ei.
— Prepararea laptelui de dolomită — cu apă încălzită la circa 70°C. Pentru îndepărtarea impurităţilor laptele trebuie trecut pe un ciur cu orificiile de maximum 1 mm sau pe orice alt dispozitiv care să asigure eliminarea eficace a acestora (fiecare g/l impurităţi în lapte impurifică cu circa 0,8% CaO produsul finit).
Concentraţia optimă a laptelui de dolomită este de 200 g/l pentru prepararea $MgCl_2$ şi de 100 g/l pentru precipitarea $Mg(OH)_2$.
— Prepararea soluţiei de $MgCl_2$ —

* La aceste lucrări au colaborat:
— din partea ICEM — ing. A. Szabo, ing. C. Camerman, chim. Nelly Brateş;
— din partea ICECHIM — ing. A. Wohl;
— din partea UPSOM — E. Hopîrtean.

Tabela 1

	CaO, %	MgO, %	SiO_2, %	Al_2O_3, %	Fe_2O_3, %	P.C., %	Clor total, %	Alcalinitate NaOH, %
Dolomită	31,4	21,0	0,5	0,2	0,2	46,7	—	—
Leşie reziduală	4,3—5,0	—	—	—	—	—	14,5—20,0	0,2—0,25

prin carbonatarea unui amestec de lapte de dolomită şi leşie reziduală de $CaCl_2$, avînd un raport stoichiometric CaO din leşie/MgO din lapte. Durata de carbonatare este de 40—45 min, folosind CO_2 de concentraţie 40%, la o presiune de 0,4—0,5 atm. Conţinutul ionului de bicarbonat din soluţia de $MgCl_2$ nu trebuie să depăşească 0,2 g/l (fiecare 0,1 g/l ion bicarbonat impurifică produsul finit cu circa 0,3% CaO).

— Precipitarea Mg $(OH)_2$. Se foloseşte un exces de circa 10% soluţie de $MgCl_2$ (faţă de cantitatea stoichiometrică) pentru a se evita impurificarea precipitatului cu CaO provenit din laptele de dolomită nereacţionat. Durata reacţiei de precipitare este de 30 min. Sfîrşitul operaţiei se stabileşte prin dozarea de MgO în filtrat, care trebuie să fie de circa $0{,}5‰$.

— Spălarea precipitatului de Mg $(OH)_2$ — în trei etape, prin diluări şi decantări. Eficacitatea operaţiei depinde de utilajele folosite în acest scop. Pentru a înlesni decantarea şi filtrarea ulterioară se foloseşte ca adaos floculant o soluţie 0,3% poliacrilamidă în proporţie de 0,150 kg/t MgO produs finit.

— Uscarea precipitatului filtrat — la temperatura de 100—120°C.

— Calcinarea — la temperatura de 1 650—1 700°C.

Calitatea produsului finit obţinut

Oxidul de magneziu obţinut din lucrările efectuate a avut următoarea compoziţie chimică (material calcinat):

MgO	91,5—92%	SiO_2	2%
CaO	5,4—5,7%	Fe_2O_3	0,8—1%

Acest produs a fost folosit de ICEM la fabricarea unor produse refractare experimentale, care au avut următoarele caracteristici: refractaritate — peste 2 000°C; densitate — 3,65; densitate aparentă — 2,86 g/cm³; porozitate aparentă — 18%; rezistenţă la compresiune — 350 kg/cm². Caracteristicile realizate sînt comparabile cu ale unor produse magnezitice străine, cu excepţia conţinutului de CaO.

Concluzii

Lucrările efectuate au arătat că din dolomită şi leşii reziduale de $CaCl_2$ de la fabricarea sodei se poate obţine un oxid de magneziu de calitate corespunzătoare pentru fabricarea produselor refractare bazice.

Conţinutul de CaO în produs poate fi mult redus prin asigurarea condiţiilor corespunzătoare la calcinare şi la prepararea laptelui de dolomită, precum şi prin realizarea unui control eficace la fiecare fază de lucru.

Din studiile tehnico-economice efectuate rezultă că procedeul este avantajos, preţul de cost al MgO fiind apropiat de cel al produsului obţinut din apa de mare.

1. Macarovici, C. şi Lauby, E. Valorificarea rezervei de dolomit din regiunea Hunedoara. În: Rev. Chim., nr. 8, 1951, p. 12—13.
2. Siniansky, V., Bărbulescu, E. şi Bîrlogeanu, C. Obţinerea oxidului de magneziu din dolomite. În: Rev. Chim., nr. 5, 1954, p. 196—201.
3. Ianu, A., Dinescu, A. şi Cerbu, A. Obţinerea oxidului de magneziu din dolomite indigene cu bioxid de carbon recirculat. În: Rev. Chim., nr. 4, 1960, p. 198—204.
4. Şerban, E. Oxid de magneziu din apa de mare. În: Rev. Chim., nr. 11, 1961, p. 641—644.
5. Apostolide, A. Cercetările tehnice pentru prepararea oxidului de magneziu văzute prin prisma aspectului economic. În: Rev. Chim, nr. 8, 1955, p. 425—439.

A. Pavel:

Influenţa înălţimii stratului fluidizat asupra coeficientului de schimb de căldură între particulele solide şi agentul de fluidizare gazos

Pentru o valoare constantă a vitezei agentului de fluidizare, intensitatea fluidizării şi indicele de omogenitate al stratului fluidizat [1] depind de înălţimea iniţială a stratului. Dacă pentru o viteză dată a agentului de fluidizare înălţimea stratului creşte, masa materialului solid aflat în strat de asemenea creşte, şi agitaţia particulelor solide scade în intensitate. Întrucît intensitatea schimbului de căldură depinde de starea stratului, deci de înălţime, este evident că şi coeficientul de schimb de căldură va depinde de înălţime. Cu toate acestea, în unele lucrări [2,3] se porneşte de la ipoteza că coeficientul de schimb de căldură nu depinde de înălţimea stratului fluidizat, deşi această ipoteză nu este confirmată de cercetările experimentale.

O atenţie deosebită a fost acordată acestei probleme de Şahova [4], care — pentru două viteze constante ale agentului de fluidizare (31 şi 24 cm/s) şi pentru următoarele înălţimi ale stratului: 60; 45; 30; 20 şi 15 mm — a efectuat cercetări experimentale privind determinarea coeficientului de schimb de căldură între particule de nisip cuarţos cu diametrul $d_e = 0{,}393$ mm şi aer. Pentru înălţimea stratului de 60 mm a fost observată o scădere pronunţată a valorii coeficientului de schimb de căldură

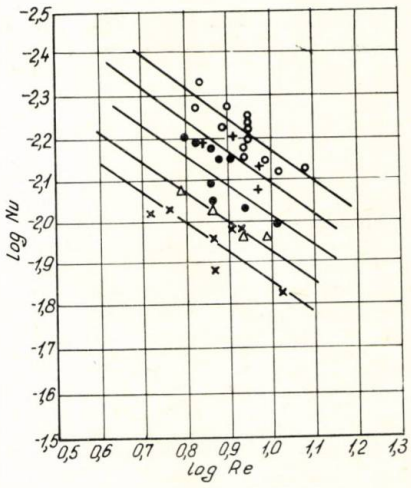


Fig. 1. Influenţa înălţimii iniţiale a stratului fluidizat asupra intensităţii procesului de schimb de căldură. Experienţele s-au făcut cu nisip cuarţos $d_e = 0{,}560$ mm (de genul nisipului de Văleni): o — $H = 80$ mm; + — $H = 70$ mm; • — $H = 60$ mm; Δ — $H = 50$ mm; × — $H = 40$ mm.

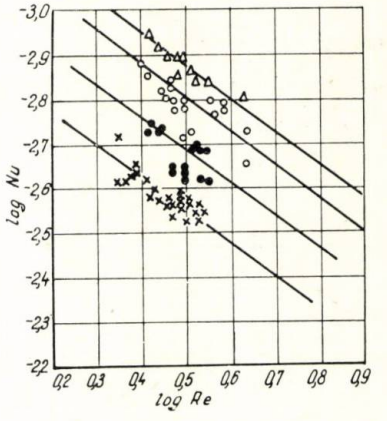


Fig. 2. Influenţa înălţimii iniţiale a stratului fluidizat asupra intensităţii procesului de schimb de căldură. Experienţele s-au efectuat cu catalizator cupru-nichel $d_e = 0{,}262$ mm: Δ — $H = 110$ mm; o — $H = 80$ mm; • — $H = 60$ mm; × — $H = 50$ mm.

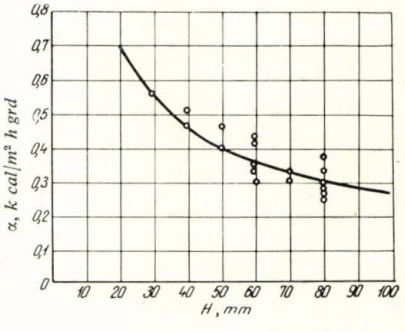


Fig. 3. Dependenţa coeficientului de schimb de căldură de înălţimea stratului fluidizat. Purtătorul de căldură solid: nisip cuarţos $d_e = 0{,}560$ mm. Viteza gravimetrică a agentului de fluidizare (aer): ~ 1 000 kgf/m².h.

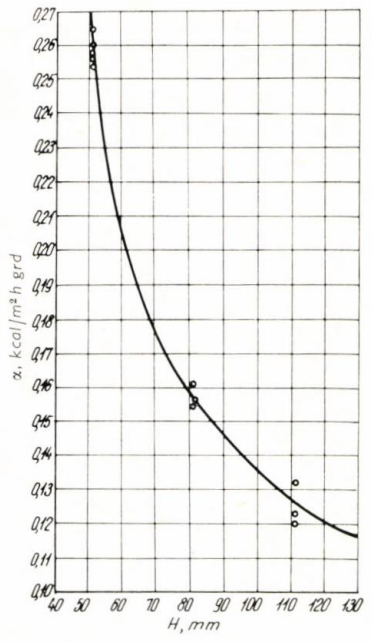


Fig. 4. Dependența coeficientului de schimb de căldură de înălțimea stratului fluidizat. Purtătorul de căldură solid: catalizator cupru-nichel d_e = 0,262 mm. Viteza gravimetrică a agentului de fluidizare (aer): ~ 850 kgf/m².h.

față de valoarea corespunzătoare înălțimii stratului de 30 mm.

Acest fenomen nu s-a observat însă pentru o viteză a aerului de 24 cm/s și pentru micșorarea înălțimii stratului pînă la 15 mm. De aceea Șahova consideră că reducerea coeficientului de schimb de căldură sesizată nu este determinată de creșterea înălțimii stratului, ci de mărimea suprafeței totale a particulelor din strat (luată în considerație la calculul coeficientului) față de suprafața activă de schimb de căldură.

Influența indicelui de similitudine H/d_e (în care H este înălțimea inițială a stratului, iar d_e este diametrul echivalent al particulelor solide) asupra schimbului de căldură între particule solide și un mediu gazos în strat fluidizat a fost studiată, pînă în momentul de față, numai de către cercetătorii Fedorov [5] și Șarlovskaia [6].

Ei au obținut o funcție invers proporțională de puteri între numărul lui Nusselt Nu și indicele de similitudine H/d_e. Exponentul indicelui de similitudine H/d_e obținut de Fedorov ($c = -0{,}34$) este de aproape două ori mai mic decît cel obținut de Șarlovskaia ($c = -0{,}65$ pentru nisip cuarțos; $c = -0{,}45$ pentru toate materialele folosite în cercetări). Aceasta pentru că Fedorov și-a desfășurat experiențele pentru valori foarte scăzute ale raportului H/d_e, în care caz influența sa se reduce considerabil.

În cercetările experimentale efectuate de autor pe o instalație de laborator cu fluidizare continuă în regim staționar [7], a fost studiată influența înălțimii stratului asupra schimbului de căldură între aer încălzit și particule reci de nisip cuarțos (d_e = 0,56 mm) și de catalizator cupru-nichel (d_e = 0,262 mm) pentru diferite viteze ale agentului de fluidizare. Rezultatele experiențelor sînt date în coordonate logaritmice Nu-Re (Nu — numărul lui Nusselt; Re — numărul lui Reynolds), în figurile 1 și 2, iar în coordonate $\alpha - H$ (α — coeficientul de schimb de căldură între particulele solide și mediul gazos în strat fluidizat; H — înălțimea inițială a stratului fluidizat) în figurile 3 și 4.

După cum rezultă din figurile 1 și 2, punctele experimentale, corespunzătoare diferitelor înălțimi ale stratului (110; 80; 70; 60; 50; 40 și 30 mm), nu descriu o singură curbă, ci o familie de curbe. Pentru o valoare constantă a vitezei gravimetrice a agentului de fluidizare, coeficientul de schimb de căldură scade cu creșterea înălțimii stratului (fig. 1—4). Dacă diametrul echivalent al particulelor se menține neschimbat, atunci cu cît înălțimea stratului crește mai mult, cu atît scăderea coeficientului de schimb de căldură este mai puțin pronunțată (fig. 3 și 4). Peste o anumită valoare (după cercetările autorului $H > 300$ mm), scăderea coeficientului de schimb de căldură devine foarte mică pentru creșteri foarte mari ale înălțimii stratului și, practic, se poate neglija. Așadar, în unele cazuri poate fi neglijată influența înălțimii stratului fluidizat H, dar trebuie neapărat avută în vedere influența indicelui de similitudine $\frac{H}{d_e}$ $\left(\text{sau}\ \frac{d_e}{H}\right)$.

Creșterea intensității schimbului de căldură o dată cu micșorarea înălțimii stratului este o consecință a influenței înălțimii atît asupra condițiilor de realizare a fluidizării, cît și asupra distribuției agentului de fluidizare în strat. Astfel, pentru aceeași viteză a agentului de fluidizare și același diametru al particulelor solide, cantitatea și dimensiunea bulelor de gaze formate într-un strat cu înălțimea mare sînt mai mari decît cele formate într-un strat cu înălțime mică. Deci, pentru o înălțime mică, stratul fluidizat va avea o structură mai omogenă și, în acest fel, se va realiza un contact mai intim între particulele solide și agentul de fluidizare, ceea ce contribuie la ridicarea intensității schimbului de căldură.

1. Leva, M. Fluidization, Mc Graw-Hill, New York — Toronto — London, 1959.
2. Kettenring, K. N., Manderfield, E. L. și Smith, J. Heat and mass transfer in fluidized systems. În: Chem. Eng. Progr., **46**, 1950, p. 139—145.
3. Walton, J. S., Olson, R. L. și Levenspiel, O. Gas-solid film coeficients of heat transfer in fluidized coal beds. În: Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 1 474—1 480.
4. Șahova, N. A. Issledovanie teploobmena v psevdoojijennih sistemah. Kand. diss. MIHM, Moskva, 1954.
5. Fedorov, I. M. Teoriia i rasciot protessov suşki vo vzveşennom sostoianii. Dokt. diss. MIHM, Moskva, 1950.
6. Şarlovskaia, M. S. Konvektivnii teploobmen v kipiaşcem sloe. Kand. diss. Sibirskoe otdelenie AN SSSR, 1958.
7. Pavel, A. Contribuții la studiul schimbului de căldură între particule solide și un mediu gazos în strat fluidizat. În: Buletinul Institutului de petrol, gaze și geologie, XI, București, 1964, p. 143—162.

Cronică

Premiul Nobel de chimie

Pentru a doua oară Premiul Nobel de chimie a fost decernat unui teoretician. În 1966 această deosebită distincție a fost acordată lui Robert Sandersson Mulliken, profesor la Universitatea din Chicago, pentru « lucrările sale fundamentale asupra legăturilor chimice și structurii electronice a moleculelor prin metoda orbitalilor moleculari ».

Născut la 7 iulie 1896 la Newburyport (Massachusetts), R. S. Mulliken începe cariera sa didactică în 1926 ca profesor-asistent la Universitatea din New York; o continuă apoi ca profesor-asociat (1928) și după aceea ca profesor plin (1930) la catedra de fizică a Universității din Chicago. Pensionat în 1961, el continuă să-și desfășoare activitatea științifică la această universitate.

Mulliken a început lucrările sale de cercetări în domeniul gazelor de luptă, în cursul ultimilor doi ani ai primului război mondial. Curînd după aceea și-a îndreptat însă atenția asupra fizicii materiei și în special asupra separării izotopilor, analizei spectrografice și studiului structurii moleculelor. Prof. Mulliken este creatorul teoriei cunoscute ca teoria orbitalilor moleculari; el a arătat că orbitalii electronilor în molecule pot fi considerați drept combinarea liniară a unor orbitali mai simpli: cei ai atomilor însiși. Această teorie, foarte avansată la timpul său, a fost continuată de prof. Mulliken în tot timpul vieții sale. Lui i se datorește de asemenea introducerea teoriei grupelor în chimia cuantică, dezvoltarea noțiunii de electronegativitate, și mai recent studiul hiperconjugării și al complecșilor de transfer de sarcină.

Între anii 1942 și 1945 a condus echipa care se ocupa cu separarea și studiul elementului transuranic, plutoniul.

Premiul Nobel de fizică

Juriul premiului Nobel de fizică a desemnat ca laureat pentru 1966 pe profesorul Alfred Kastler, de la laboratorul de fizică al Școlii normale superioare din Paris pentru « descoperirea și dezvoltarea metodelor optice în studiul rezonanțelor în atomi ».

Domeniul de cercetare al prof. Kastler îl reprezintă măsurarea nivelurilor de energie excitate ale atomilor, în special prin spectroscopia frecvențelor radio, măsurarea timpului de relaxare, a efectului unui gaz străin etc. Lucrările teoretice ale noului laureat al premiului Nobel sînt de

o deosebită valoare. Astfel, pusă la punct de prof. K a s t l e r pentru a putea dezvolta studiile sale fundamentale de spectroscopie, metoda « pompajului optic » (care constă în pomparea atomilor dintr-un nivel inferior spre un nivel superior de energie, cu ajutorul luminii polarizate) a fost utilizată de numeroşi savanţi atît pentru scopuri ştiinţifice cît şi pentru scopuri practice. Se ştie, de exemplu, că utilizarea tehnicii pompajului optic a permis realizarea primelor lasere.

Primul Simpozion internaţional asupra caracterizării — fizice şi chimice — a impurităţilor în urme

Institutul pentru cercetarea materialelor al Biroului naţional de standarde din Statele Unite a organizat între 3 şi 7 octombrie 1966 la Gaitherburg (Maryland) un Simpozion internaţional asupra caracterizării chimice şi fizice a urmelor, în vederea identificării şi determinării urmelor de substanţe străine în materiale. Lucrările — conferinţe şi comunicări — s-au referit la diferite aspecte ale caracterizării urmelor: electrice (de exemplu rezistivitate, efectul Hall, relaxarea dielectrică); spectroscopice (de exemplu emisia, raze X, absorbţia atomică); difracţia de raze X (de exemplu parametri de reţea, densitatea de electroni); optice (de exemplu studii de centre de culoare, difracţia luminii, spectrometrie); electrochimice (de exemplu polarografie); nucleare (de exemplu analiza prin activare, diluţia cu izotopi); rezonanţă (rezonanţa electronică a spinului şi rezonanţa magnetică nucleară); spectroscopie de masă, microscopie optică şi electronică şi altele.

Elemente de tehnică nouă în industria acidului sulfuric — obiectul celei de-a VII-a Consfătuiri a Comisiei de tehnologie chimică anorganică

În zilele de 7 şi 8 decembrie 1966, la combinatul chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » din Baia Mare s-au desfăşurat lucrările celei de-a VII-a Consfătuiri a comisiei de tehnologie chimică anorganică din Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, organizată în colaborare cu M.I.Ch.

La această manifestare tehnico-ştiinţifică au participat specialişti din toate uzinele de acid sulfuric din ţară, din institutele de cercetări, proiectări şi învăţămînt superior, delegaţi ai direcţiilor de resort din M.I.Ch.

Consfătuirea a fost deschisă de dr. G. K o n c z care a adus salutul C.N.I.T, urînd succes lucrărilor consfătuirii, arătînd importanţa acestui schimb de experienţă între cercetare, proiectare şi producţie pentru îmbunătăţirea indicilor de utilizare a instalaţiilor şi găsirea de noi metode pentru valorificarea superioară a surselor cu sulf.

Ing. T. B ă g ă l u ţ, directorul combinatului chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej », a adresat salutul colectivului combinatului, arătînd că această consfătuire se înscrie în ansamblul de acţiuni necesare pentru realizarea directivelor Congresului al IX-lea al P.C.R. pentru promovarea progresului tehnic în toate domeniile de activitate, extinderea mecanizării şi automatizării, înzestrarea economiei cu instalaţii la nivelul tehnicii moderne, în vederea ridicării productivităţii muncii şi reducerii în continuare a cheltuielilor de producţie. Pe această linie, în cadrul combinatului, platforma veche s-a completat şi transformat, realizîndu-se o unitate modernă de oxizi de plumb complet automatizată, care asigură produse de calitate superioară, şi o secţie nouă de xantaţi superiori.

Alături s-a dezvoltat platforma nouă uzinală cu o investiţie de 400 mil. lei cu secţia de prerafinare şi electroliză a cuprului cu o capacitate de 20 000 t Cu/an intrată în funcţiune în 1963 şi noua instalaţie de acid sulfuric cu două linii moderne de cîte 100 000 t H_2SO_4/an prevăzută cu o instalaţie de topire în suspensie a concentratelor cuprifere şi convertizarea matei de cupru.

Membrii colectivului acestor unităţi depun toate eforturile pentru exploatarea cu maximum de eficienţă a noilor instalaţii, astfel că schimbul de experienţă care se realizează cu această ocazie va putea pune în evidenţă valoroasa experienţă acumulată în acest sector de activitate.

Lucrările prezentate în cadrul consfătuirii au cuprins probleme de cercetare, proiectare şi automatizare, rezultatele obţinute la utilizarea diverşilor catalizatori, metode de organizare ştiinţifică a producţiei prin unificarea normelor de lucru sau aplicarea metodelor de calcul matematic pentru stabilirea parametrilor optimi în exploatarea industrială, metode de purificare a atmosferei concomitent cu valorificarea economică a SO_2 rezidual.

Ing. Gh. D e i x n e r, din partea conducerii Direcţiei generale a industriei chimice anorganice, în referatul « *Industria acidului sulfuric în anii cincinalului* » a prezentat prin cifre de producţie importanţa acidului sulfuric. Creşterea producţiei mondiale de la 27,3 mil. t/an în 1950 la 69 mil. t/an în 1965 cu un indice de creştere în ţările socialiste de 13,3% în perioada 1950—1955, 10% în perioada 1955—1960 şi 9,1% în perioada 1960—1964 faţă de indicii de creştere pe plan mondial de respectiv 7,3, 5,3, 6% reflectă ritmul intens al dezvoltării industriale din ţările socialiste. Creşterea producţiei acidului sulfuric în România de la 44 000 t/an în 1938 la 541 000 t/an în 1960 cu ritmuri de creştere de 12,5, 20,4 şi 19,5% pentru aceleaşi perioade care au fost menţionate au permis realizarea în 1965 a unei producţii de 30 kg/cap locuitor faţă de 23,2 kg în 1964 la un indice pe plan mondial de 21,5 kg/cap locuitor.

Modernizarea fabricaţiei acidului sulfuric se reflectă în creşterea proporţiei obţinute cu metodele moderne de conversie catalitică la 90% în 1965, faţă de 57% în 1950. În actualul plan cincinal această industrie se va dezvolta în continuare cu un ritm anual de 11,6%, din care 96,2% prin conversie catalitică, rezultînd un indice de 50 kg H_2SO_4/cap locuitor. Această dezvoltare este bazată pe valorificarea complexă a minereurilor neferoase, a căror pondere va creşte în 1970 la 31,8% faţă de 13,5% în 1965 în unităţi moderne cu capacităţi de cîte 100 000 t H_2SO_4/ an şi linie, cu o eficienţă a investiţiei de 1,07—1,33 lei/leu investit, ce asigură o scădere a preţului de cost la 365 lei/t H_2SO_4. Această dezvoltare în ritm susţinut a industriei acidului sulfuric confcrm planului de industrializare a ţării cere din partea tuturor lucrătorilor din această ramură a industriei chimice:

— să asigure un regim de funcţionare constant al instalaţiilor la capacitatea şi indicii proiectaţi;

— să stabilească procedeele de prelucrare a piritelor cu conţinut ridicat în As, pentru a se lărgi baza de materii prime;

— să stabilească procedeul de prelucrare a minereurilor complexe;

— să realizeze catalizatori de conversie cu calităţi superioare.

În referatul « *Unificarea normelor de lucru — sprijin eficace în organizarea ştiinţifică la procesul de fabricare a acidului sulfuric* », ing. I. A n d o n e din M.I.Ch. a arătat avantajele unificării normelor de muncă, care sînt unul din mijloacele importante pentru introducerea în producţie a unor regimuri de funcţionare mai intensive a utilajelor şi a unor forme mai raţionale de organizare a producţiei şi a muncii, precum şi pentru a stabili organizarea locurilor de muncă, a normelor şi normativelor de muncă, a formaţiilor de lucru, a zonei de deservire şi stabilirea atribuţiilor pe locurile de muncă, ce permit în final mărirea productivităţii muncii. Aplicarea unificării normelor în industria acidului sulfuric a dus la o economie de 10% a numărului muncitorilor, care, raportată la o productivitate a muncii de 150 000 lei/an/om, reprezintă o producţie de 7,5 mil. lei.

Avînd în vedere aceste aspecte, normarea muncii ca factor al organizării superioare a producţiei trebuie să fie o acţiune permanentă, iar sesizarea factorilor de îmbunătăţire a organizării muncii trebuie să fie o preocupare a întregului colectiv de muncă.

Ing. M. C o r i v e a n u de la IPRAN a prezentat « *Principiile de automatizare în conducerea şi controlul fabricaţiei acidului sulfuric de contact* » pe faze de fabricaţie, arătînd avantajele instalaţiilor dotate cu aparatură de măsură şi control al unor parametri a căror corelare permite automatizarea funcţionării, care asigură performanţe superioare (productivitate specifică mare) 16—24 t pirită cu 45% S/m.^{2} şi 24 h, randament de prăjire avansat (1,5% sulf nears), gaze bogate (12—14% SO_2) şi cu conţinut constant în SO_2, personal de deservire minim, suprafeţe clădite mici etc.

În problema centralizării conducerii automate a procesului tehnologic s-au prezentat cele două principii:

— centralizarea măsurătorilor, semnalizărilor şi comenzilor într-o singură cameră pentru întreaga instalaţie, care asigură o privire de ansamblu fără a asigura operativitate în conducerea procesului;

— conducerea automată a procesului pe sectoare de producţie — principiu deja aplicat la Năvodari şi Turnu Măgurele care asigură intervenţia promptă în remedierea defectelor fără a asigura conducerea unică.

Experiența uzinelor în domeniul automatizării s-a reflectat în lucrările prezentate de ing. T. Seidel de la combinatul chimico-metalurgic «Gheorghe Gheorghiu-Dej» — Baia Mare și ing. D. Teodorescu de la Combinatul de îngrășăminte chimice — Turnu Măgurele, dovedindu-se că automatizarea are o mare importanță asupra parametrilor optimi de funcționare numai dacă schema de automatizare și modul ei de realizare țin cont de condițiile din uzină. Astfel, aplicarea schemei de conducere a procesului pe sectoare a dovedit o serie de dezavantaje:

— Nu asigură o corelare a tuturor parametrilor procesului care să permită optimizarea instalației.

— Legătura între personalul de deservire se face greoi (telefonic și de cele mai multe ori prin curier), fapt care nu asigură operativitate în realizarea comenzilor.

— Personalul este obligat să stea 8 ore în atmosferă nocivă și în zgomot.

— Plasarea aparatelor de măsură și a traductoarelor în atmosfera nocivă determină degradarea ei rapidă.

Pentru o mai bună și promptă reglare pe sectoare, aplicarea televiziunii pentru locurile mai grele sau în locurile principale cu comanda de la distanță va aduce avantaje multiple, pe lîngă ușurarea muncii în aceste locuri.

Pentru asigurarea unei funcționări optime a sobelor de contact în sistemul instalațiilor de acid sulfuric alimentate cu SO_2 din metalurgia neferoasă, ing. Th. Ciobanu de la IPRAN a discutat posibilitatea utilizării unei « *Surse suplimentare de* SO_2», care permite încărcarea sobelor la capacitatea nominală. Acest lucru este impus de variația calitativă și cantitativă a concentratelor prelucrate, de funcționarea discontinuă a operației de convertizare și mai ales de frecventele opriri ale benzilor de aglomerare ce determină variații ale debitului și concentrației în SO_2 a gazelor. Ca sursă de SO_2 suplimentară se propune un cuptor de prăjire în pat fluidizat care să asigure capacitatea nominală a instalației fără aport suplimentar de gaze, în care se utilizează o parte din gazele slabe provenite de la metalurgia neferoasă ce își ridică concentrația de la 3—3,5% SO_2 la 11—13% SO_2. Acest sistem aplicat la Uzinele chimico-metalurgice-Copșa Mică poate înlocui și instalația de aglomerare veche, utilizîndu-se concentratele zincoase, mărindu-se astfel gradul de recuperare al sulfului pe întreaga uzină concomitent cu mărirea economicității și scăderea gradului de nocivizare a atmosferei de pe platforma uzinală.

Pentru eliminarea noxei de SO_2 din gazele reziduale s-au prezentat două referate:

— Ing. N. Dumitrescu de la C.I.C. Turnu Măgurele a discutat aspectele « *Oxidării bioxidului de sulf la trioxid de sulf prin dublu contact*», recent prezentate în literatura de specialitate, care asigură o micșorare a concentrației SO_2 în gazele reziduale de la 0,2 la 0,15%, care la o instalație de 200 000 t H_2SO_4/an reprezintă o creștere a producției cu numai 1,5%. Această creștere slabă a producției necesită investiții suplimentare, o complicare a circuitelor de gaze și a manevrelor necesare menținerii temperaturii optime în soba de contact.

— Ing. P. Potop de la ICECHIM a prezentat *unele aspecte tehnice ale reținerii* SO_2 *din gazele reziduale prin procedeele umede și uscate* la nivelul procedeelor existente în literatură, precum și rezultatele cercetărilor din ICECHIM care au dus la două procedee originale de recuperare a SO_2 ce pledează în favoarea aplicării procedeelor combinate. S-a arătat avantajul unei scheme de valorificare a SO_2 într-o instalație integrată într-un combinat de îngrășăminte cu azot și fosfor (Turnu Măgurele) care, asigură practic valorificarea fără costuri suplimentare.

— Ing. L. Bondi de la C.C.M. «Gheorghe Gheorghiu-Dej» — Baia Mare a prezentat *unele aspecte ale aplicării programării liniare în depistarea rezervelor interne în găsirea condițiilor optime de funcționare a cuptoarelor polietajate* pentru a mări gradul de recuperare a sulfului sau în realizarea modului optim de distribuție a diverse calități de materii prime pe diverse tipuri de cuptoare care asigură ridicarea capacității de producție cu peste 10%. În desfășurarea lucrării s-au arătat modelele de calcul și principiile de bază ce au stat la introducerea în formule a parametrilor urmăriți, care au dus în final la trasarea unor diagrame de optimizare. În numele colectivului. prof. I. Ursu de la Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj, conf. V. Iancu au prezentat rezultatele obținute în « *Prepararea catalizatorilor de vanadiu pentru fabricarea acidului sulfuric*». Pe baza studiului de laborator, a compoziției chimice și a proprietăților fizice ale catalizatorilor de import și în urma preparării unor catalizatori a căror activitate a fost comparată cu a catalizatorilor importați s-au tras concluziile necesare pentru elaborarea unor șarje în pilot în cadrul M.I.Ch., stabilindu-se schema tehnologică și modul de preparare pe faze de fabricație. Catalizatorii obținuți în laborator au avut următoarele caracteristici: bastonașe cu aspect omogen, de culoare galben pînă la maro-roșcat, cu $\varnothing$ = 6—8 și 10 mm și lungime 18—22 mm, greutate volumetrică 0,55 kg/l, mărimea medie a granulelor 10 000 Å, activitate catalitică determinată prin metoda dinamică, indicînd un grad de conversie de 97,5% la un timp de contact de 2,28 s. Dr. I. Samoil din D.G.I.C.A. — M.I.Ch. a expus « *Rezultatele obținute în România cu catalizatori de vanadiu de diferite proveniențe*». Prezentînd caracteristicile catalizatorilor utilizați, tipurile de sobe de contact, condițiile de lucru și rezultatele obținute în uzinele din țara noastră, se discută factorii care au determinat rezultatele diferite. În concluzie s-a arătat:

— catalizatorii BASF au dat cele mai bune rezultate, asigurînd randamente de conversie de peste 98% la un volum de 200 l catalizator / t H_2SO_4 în 24 ore;

— existența pe piața mondială a diverse tipuri de catalizatori cu caracteristici fizice și funcționale diferite necesită utilizarea diferențiată a acestora pentru asigurarea unor rezultate optime;

— utilizarea pe fiecare strat a catalizatorului cu caracteristici adecvate, ales pe baze științifice, în funcție de parametrii optimi proprii fiecărui catalizator și fiecărui tip de sobă de contact, alături de respectarea strictă a parametrilor funcționali și a disciplinei tehnologice, sînt factori care vor contribui la obținerea unor rezultate mai bune.

În discuțiile purtate pe marginea referatelor s-au clarificat o serie de probleme legate de principiile de alegere a catalizatorului și a modului de realizare a sortimentului necesar, posibilitățile de intensificare a randamentului la sobele de contact, scheme îmbunătățite de automatizare, posibilitatea de a utiliza unele deșeuri la absorbția SO_2 din gazele reziduale, precum și unele aspecte teoretice ale dublei catalize, alegerii catalizatorului optim în funcție de materia primă cu sulf etc.

Ing. A. Constantinescu, director tehnic în M.I.Ch., luînd cuvîntul la închiderea lucrărilor consfătuirii, a trecut în revistă problemele principale dezbătute, care au arătat nivelul ridicat la care a ajuns industria acidului sulfuric în Republica Socialistă România și maturitatea cu care se tratează problemele legate de dezvoltarea acestei producții, de lărgirea bazei de materii prime, precum și lucrările valoroase de cercetare în domeniul catalizatorilor ce deschid drumul înființării unui institut de catalizatori.

Pe baza rezultatelor obținute schițează problemele care trebuie să stea în atenția cercetătorilor, proiectanților și inginerilor din unitățile productive pe linia aplicării tehnicii noi în uzine, stabilirii tehnologiei de obținere a catalizatorilor cu eficiență sporită, precum și necesitatea depășirii parametrilor propuși pe instalațiile importate.

Pentru a VIII-a Consfătuire a comisiei de tehnologie chimică anorganică din 1968 se propun o serie de teme ca bază de discuții, și anume:

— Cei mai buni indici obținuți în uzinele de acid sulfuric.

— Îmbunătățiri aduse schemelor de automatizare și influența lor asupra asigurării parametrilor optimi.

— Cataliză și catalizatori și rezultatele comparative obținute cu diferite tipuri de catalizatori străini și indigeni.

— Obținerea sulfului din pirite și din produse reziduale.

— Valorificarea sulfului din produsele petroliere.

Un colectiv mai larg, în cadrul M.I.Ch. și C.N.I.T., va fixa temele, lucrările putîndu-se eventual desfășura pe trei secții:

— Tehnologie.
— Cataliză.
— Cercetări noi.

În perioada dintre cele două consfătuiri, comisiilor de ingineri și tehnicieni din cadrul uzinelor li se recomandă dezvoltarea contactului între specialiști în problemele ridicate în această consfătuire.

Noutăţi tehnico ştiinţifice

PRIMELE PILE CU COMBUSTIBIL APLICATE ÎN SCOPURI PRACTICE se construiesc în anul acesta în Suedia. Aceste pile de 100 şi 200 kW vor fi utilizate la dotarea submarinelor, a vaselor oceanografice şi în transporturi. Ele sînt de tip alcalin cu electrozi confecţionaţi din nichel sinterizat şi folosesc boruri de nichel şi de argint drept catalizatori. Aceste pile folosesc drept combustibili amoniacul şi oxigenul lichid.

NOI CATALIZATORI PENTRU POLIMERIZAREA STEREOSPECIFICĂ A α-OLEFINELOR ŞI A BUTADIENEI au fost recent realizaţi în Italia. Catalizatorii utilizaţi în acest scop pînă în prezent, de tip Ziegler, erau alcătuiţi dintr-o halogenură a unui metal aparţinînd grupelor a IV-a — a VIII-a, ca, de exemplu, $TiCl_4$, drept catalizator şi dintr-un alchilaluminiu, ca de exemplu $Al(C_2H_5)_3$, drept cocatalizator. În noile sisteme catalitice de tip SNAM catalizatorul este similar, în timp ce cocatalizatorul este o hidrură de aluminiu substituită, în care nu apare o legătură directă aluminiu-carbon. Noii catalizatori sînt similari ca randamente şi preţ de cost cu catalizatorii de tip Ziegler şi prezintă avantaje din punctul de vedere al securităţii muncii, în sensul că nu se autoaprind în aer şi sînt mai puţin reactivi cu apa.
Experienţele efectuate cu noii catalizatori la polimerizarea butadienei au dus la obţinerea de polimeri cu peste 95% conţinut cis-1,4, folosind un sistem catalitic alcătuit din tetraclorură de titan, triiodură de aluminiu şi un eterat al clorhidrurii de aluminiu.
Din experienţele făcute la polimerizarea α-olefinelor a rezultat că unii catalizatori permit obţinerea unei stereospecificităţi ridicate indiferent de gradul de polimerizare atins.

UN NOU PROCEDEU PENTRU FABRICAREA FORMALDEHIDEI DIN METANOL a fost recent pus la punct în Franţa şi constă din oxidarea metanolului în fază de vapori cu aer în prezenţa unui catalizator nou care permite obţinerea unor randamente ridicate (90%), a unei aciditaţi reduse (max. 0,03% acid formic), fără folosirea de schimbători de ioni, şi a unui conţinut redus de metanol în produsul finit (max. 1%), fără a mai fi necesară distilarea formaldehidei. Se afirmă că noul procedeu permite realizarea unui consum redus de energie electrică şi valorifică căldura de reacţie prin generarea de abur de înaltă presiune. Acest procedeu este aplicabil şi la fabricarea directă a soluţiilor de uree — formaldehidă concentrate.

EPURAREA GAZELOR REZIDUALE DE LA FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC a găsit o nouă soluţionare. Aceste gaze, al căror conţinut volumetric este: oxizi de azot 0,1—0,4%, oxigen 3—4%, apă 1%, azot 95%, nu pot fi recuperate economic prin recirculare în coloanele de absorbţie. Cercetătorii universităţii din Florida au experimentat un ciclu de absorbţie-desorbţie al oxizilor de azot conţinuţi pe gel de siliciu sau pe zeoliţi. Experimentări făcute la o instalaţie industrială ale cărei gaze reziduale conţineau 0,2% oxizi de azot şi aveau temperatura de 40°C, prin absorbţia gazelor pe site moleculare au dus după trei ore de funcţionare la un gaz epurat cu un conţinut de 0,001% oxizi de azot. Regenerarea zeoliţilor se face prin injectare de vapori sau aer încălzit la 160°C. Oxizii de azot astfel absorbiţi pot fi introduşi în coloanele de absorbţie datorită concentraţiei corespunzătoare. Numărul de cicluri la care poate fi solicitată o şarjă de zeoliţi este apreciat la 2 000. Pe scară industrială procedeul permite realizarea unui spor de producţie de 4—5 t/zi acid azotic la o instalaţie cu o capacitate de producţie de 300 t/zi, în afara principalului avantaj al neimpurificării atmosferei din zona industrială în care este amplasată uzina.

PROCEDEUL DE FABRICARE A METACRILONITRILULUI DIN IZOBUTILENĂ, AMONIAC ŞI AER este în curs de industrializare. Acest procedeu este, de fapt, o adaptare a procedeului Sohio de obţinere a acrilonitrilului din propilenă, amoniac şi aer, cu modificarea catalizatorului utilizat. În Europa metacrilonitrilul se obţinea pînă acum prin deshidratarea acetocianhidrinei. Noul procedeu va permite realizarea metacrilonitrilului la un preţ mai redus care va permite extinderea rapidă a utilizării acestuia. Se afirmă că polimetacrilonitrilul are unele proprietăţi de utilizare superioare celor ale homopolimerilor stirenului, ale metacrilatului de metil şi ale copolimerului de stiren-nitril acrilic.

O METODĂ ÎMBUNĂTĂŢITĂ PENTRU OBŢINEREA MELAMINEI pornind de la uree la presiuni relativ joase a fost recent pusă la punct. Această metodă permite utilizarea de oţeluri obişnuite la confecţionarea utilajelor în locul oţelurilor aliate. Descompunerea ureei în fază de vapori are loc în prezenţa unui exces de amoniac. Subprodusele rezultate, bioxidul de carbon şi amoniacul, sînt reciclate într-o instalaţie pentru sinteza ureei.

POLISULFONAŢII AROMATICI obţinuţi prin reacţia dintre sulfocloruri aromatice şi difeniloldimetilmetan în suspensie sau în soluţie, folosind clorura de metilen drept dizolvant şi o clorură cuaternară de amoniu drept catalizator, constituie o nouă clasă de polimeri termoplastici avînd anumite proprietăţi superioare poliesterilor. Polisulfonaţii aromatici sînt rigizi, transparenţi şi stabili pînă la temperaturi de 240°C şi nu se degradează prin hidroliză sau amonoliză, în timp ce poliesterii se degradează.

PURIFICAREA GAZELOR REZIDUALE CONŢINÎND BIOXID DE SULF constituie o problemă de mare importanţă în principalele ţări puternic industrializate în care consumul de combustibili conţinînd sulf creşte an de an.
În Japonia se studiază în fază-pilot oxidarea uscată a bioxidului de sulf din gazele de ardere la trioxid de sulf, în prezenţa de catalizatori de vanadiu la temperaturi între 380 şi 450°C. Umiditatea transformă trioxidul de sulf în acid sulfuric, şi prin injectarea unui curent de amoniac se obţine o pulbere de sulfat de amoniu. Procedeul este în curs de aplicare la o centrală termică care debitează 500—1 000 m^3/h gaze de ardere.
În S.U.A., date fiind noile legislaţii ce impun reducerea conţinutului de sulf în combustibili, s-a preconizat următorul procedeu de purificare a gazelor de combustie: o precipitare electrostatică la temperatura de 470°C pentru reţinerea prafului din gazele de ardere, urmată de conversia la aceeaşi temperatură a bioxidului de sulf la trioxid de sulf, în prezenţa oxidului de vanadiu drept catalizator. După conversie gazele sînt trecute printr-un schimbător de căldură în care se condensează acidul sulfuric sub forma unor picături mici. Aerul preîncălzit în schimbătorul de căldură este folosit la combustie. Acest procedeu permite valorificarea a peste 90% din sulful conţinut în cărbune sub formă de acid sulfuric 70%.

UN NOU MATERIAL IZOLANT TERMOACUSTIC NECOMBUSTIBIL, rezistent la temperaturi pînă la 700°C şi avînd o greutate specifică de 0,280 kg/dm^3, a fost realizat în Italia. Produsul, de natură minerală, conţine fibre de azbest care se introduc în timpul topirii. Masa topită este extinsă la temperatura de 1 500—1 600°C, şi apoi tratată cu vapori de apă supraîncălziţi. Datorită capacităţii sale superioare de izolare fonică şi termică, plăcile realizate din acest material sînt mai subţiri decît cele din materialele folosite pînă în prezent pentru obţinerea aceluiaşi efect.

SEPARAREA HIDROCARBURILOR CU CATENĂ LINIARĂ DE CELE CU CATENĂ RAMIFICATĂ a fost realizată

de Institutul de cercetări pentru petrol și gaze din R. P. Ungară prin aduct cu uree.

Amestecul de hidrocarburi este decolorat inițial și purificat de inhibitorii de origine naturală prin tratare cu un acid mineral și cu absorbanți de tipul silicagelului.

Ureea folosită se prezintă sub forma unor granule de mărime controlată (0,2—0,3 mm), cu un conținut de umiditate de 2—5%. Aductul format este spălat cu o fracțiune petrolieră cu punct coborît de fierbere, și apoi separat prin centrifugare. Descompunerea produsului se face cu ajutorul unei soluții saturate de uree. Hidrocarburile liniare astfel separate sînt supuse distilării.

RECUPERAREA ANHIDRIDEI MALEICE ÎN PROPORȚII DE 85—89% din procesele de oxidare catalitică a naftalinei, ortoxilenului și antracenului, din care aceasta rezultă ca subprodus, a fost recent pusă la punct în Italia. Acidul maleic brut rezultat din aceste procese este transformat în acid fumaric prin fierbere cu acizi sau amine. Acidul fumaric brut este transformat în acid maleic prin acțiunea acidului sulfuric oleum cu 22% SO_3 la 65—75°C. După terminarea reacției se adaugă gheață, pentru a precipita acidul maleic cu un randament de 93—94%. Acidul sulfuric rezidual se elimină prin spălare cu apă alcalinizată. Soluția de acid maleic este trecută în anhidridă maleică prin distilare azeotropică folosind un dizolvant adecvat. Conversia acidului în anhidridă atinge 96—97%. Se afirmă că procedeul descris este mai economic decît procedeul uzual care folosește trioxid de sulf lichid.

UN NOU PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA METAFOSFATULUI DE POTASIU GRANULAT ÎN PAT FLUIDIZAT a fost realizat în U.R.S.S. Cei doi reactanți, clorura de potasiu și acidul fosforic, în soluție, sînt introduși într-un uscător în pat fluidizat în care soluția este fin pulverizată cu ajutorul aerului comprimat. Uscătorul este încălzit cu ajutorul gazelor de ardere la 400—500°C, iar produsul finit uscat are o umiditate maximă de 0,2%. Mărimea granulelor rezultate este de 2,5 mm.

VALORIFICAREA PROPILENEI PRIN DISPROPORȚIONARE ÎN ETILENĂ ȘI BUTENE este în curs de industrializare într-o instalație construită recent în Canada, care va dispune în anul 1968 de o capacitate de producție de 270 000 t/an. Pentru realizarea reacției de disproporționare se folosește un catalizator pe bază de alumină și de molibden. Ținînd seama de creșterea continuă a consumului de etilenă, precum și de faptul că la fiecare tonă de etilenă rezultă în medie 700 kg propilenă, care pot fi transformate în 200 kg etilenă și 500 kg butene, se apreciază că acest procedeu va fi extins mult în viitorul apropiat.

SITELE MOLECULARE AU ÎNCEPUT SĂ FIE UTILIZATE LA USCAREA GAZELOR CRACATE. Experimentările făcute au dus la concluzia că în raport cu agenții de deshidratare uzual folosiți, adsorbția apei se face în condiții mult mai eficiente cu ajutorul sitelor moleculare, a căror durată de exploatare poate fi menținută pînă la 4 ani, ceea ce reprezintă de 3 pînă la 6 ori mai mult decît cu ceilalți agenți de deshidratare.

S-A PUS LA PUNCT VALORIFICAREA SULFATULUI DE CALCIU REZIDUAL de la fabricarea acidului fosforic prin procedeul umed. Procedeul Giulini constă în extracția impurităților în mediu umed. Ipsosul obținut după o deshidratare parțială permite obținerea de obiecte turnate cu o rezistență cu 10—15% mai mare decît a celor obținute cu ipsosul provenit din gips natural.

CELULELE DE ELECTROLIZĂ CU PILE DE DEZAMALGAMARE VERTICALE REDUC ZESTREA DE MERCUR A INSTALAȚIEI. Ca urmare a acestui efect, celulele Hoechst — Uhde au fost concesionate recent în S.U.A. La acest tip de celule, instalația de dezamalgamare este montată vertical și este confecționată dintr-un cilindru de oțel căptușit cu grafit; amalgamul este introdus pe la partea superioară, în timp ce în contracurent se introduce pe la partea inferioară un curent de apă. Paralel, în sistem se introduce un curent de tensiune joasă care accelerează descompunerea amalgamului de sodiu. Mercurul purificat se colectează la baza pilei de dezamalgamare și se reintroduce în celulă. Noile tipuri de celule necesită dotație de 480—600 kg mercur pe tona de clor, în timp ce alte tipuri de celule necesită o dotație de 900—1 350 kg mercur pe tona de clor.

BIOXIDUL DE CLOR A ÎNCEPUT SĂ FIE UTILIZAT CA BACTERICID ȘI FUNGICID. Deși aceste proprietăți sînt de mult timp cunoscute, bioxidul de clor nu putea fi folosit în aceste scopuri datorită pericolului pe care îl prezenta. Realizarea recentă a unei soluții stabilizate, inodore, insipide și neiritante permite utilizarea bioxidului de clor la conservarea produselor alimentare, a adezivilor, a lacurilor și a vopselelor sub formă de emulsii, precum și la conservarea unor materiale fotografice.

FABRICAREA ALUMINIULUI PRINTR-UN PROCEDEU NEELECTROLITIC LA SCARĂ INDUSTRIALĂ se apreciază că va începe în acest an în Canada. Experimentările făcute la nivelul unei instalații-pilot au dus la dificultăți mari datorită unor fenomene de coroziune neprevăzute care au întîrziat industrializarea procedeului și care sînt pe cale de a fi rezolvate. Procedeul constă în tratarea la cald a oxidului de aluminiu cu triclorură de aluminiu în fază de vapori cu formare de monoclorură de aluminiu, care prin condensare se descompune în aluminiu metalic și triclorură de aluminiu, care se recirculă.

SOBE DE CONTACT ORIZONTALE PENTRU FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC s-au construit anul trecut cu caracter experimental în S.U.A. Cea mai mare sobă orizontală are un diametru de 3,6 m și o lungime de 15 m. Utilizarea sobelor de contact orizontale prezintă avantajul unor cheltuieli mai reduse de investiții și de exploatare. De asemenea, accesul la catalizatorii de vanadiu se face mai ușor. Din punct de vedere constructiv au apărut însă dificultăți greu de rezolvat, datorită coeficienților de dilatare diferiți ai suportului catalizatorului și ai mantalei metalice a sobei.

AZOTUL LICHID, SUBPRODUS AL FABRICILOR DE OXIGEN, ESTE UTILIZAT LA TRANSPORTUL ALIMENTELOR CONGELATE față de care acest element nu are numai rolul de agent purtător de frig, ci și cel de gaz inert, care permite conservarea alimentelor fără ca acestea să sufere vreo alterare ca efect al unui proces de fermentație. Pentru a se evita însă dezvoltarea unei fermentații anaerobe se folosește un azot cu un conținut de 0,25—4% oxigen.

SĂRURILE DE SODIU ALE ACIDULUI METANARSONIC ȘI DIMETILARSINIC s-au dovedit a fi ierbicide de uz general, cu o toxicitate mai mică decît compușii minerali ai arsenului, și ca atare pot fi utilizate la tratamentul culturilor destinate alimentației. Acidul metanarsonic fiind un acid bibazic formează două feluri de săruri, din care sarea monosodică cu o solubilitate în apă de pînă la 60% la temperatura obișnuită și sarea disodică cu o solubilitate în apă de pînă la 40%.

NOILE INSECTICIDE PE BAZĂ DE CARBONAȚI VOR ÎNLOCUI insecticidele clorurate sau pe bază de fosfor, ca urmare a apariției de specii de insecte rezistente la aceste ultime două categorii de produse.

Unul dintre noile insecticide fabricate pe scară industrială încă din anul trecut este un amestec alcătuit din trei părți: carbonat de meta (1-metilbutil) fenilmetilic și o parte carbonat de meta (1-etilpropil) fenilmetilic. Acest insecticid a început să fie utilizat în S.U.A. la combaterea viermilor care atacă porumbul și care au devenit rezistenți la acțiunea hidrocarburilor clorurate.

UN NOU TIP DE POLIETILENĂ CARE SE POATE LIPI DE ALTE MATERIALE A FOST RECENT PRODUS. Noul produs este obținut prin copolimerizarea etilenei cu acid acrilic. Dificultățile întîmpinate la lipirea polietilenei cu alte materiale au limitat utilizările acestui polimer. Astfel, polietilena nu a putut fi utilizată la fabricarea de produse stratificate. Noul copolimer poate fi utilizat în acest scop, precum și la fabricarea de pelicule aderente pentru protecția ambalajelor metalice, a butoaielor, a conductelor etc., menținîndu-și aderența pînă la temperaturi de 100°C.

Copolimerul se obține prin grefarea polietilenei de densitate mare cu acid acrilic după preactivarea polimerului cu ajutorul unor radiații ionizante. Conținutul de acid acrilic, pentru a obține cele mai bune calități adezive, este de 4—5%, iar pentru a obține cele mai bune proprietăți generale ale copolimerului este de 8%. Copolimerul poate fi lipit de metale, hîrtie, lemn, sticlă sau pe alți polimeri. Acoperirea aluminiului se poate realiza fără vreo tratare prealabilă a acestuia, la temperatura de 200°C.

documentare

PROCESE ŞI APARATE

Transferul de căldură către un strat de material granular agitat mecanic. S-a studiat experimental în aparatura adecvată transferul de căldură dintre un perete cu temperatura constantă şi un strat de material granular, aflat sub agitare continuă. S-a determinat influenţa vitezei de rotaţie a unui agitator simplu cu palete, a factorilor geometrici şi a proprietăţilor fizice ale materialului granular asupra transferului de căldură în condiţiile unei încălziri variabile. Totalitatea datelor au permis stabilirea expresiilor matematice referitoare la proces care pot servi în dimensionarea aparatelor de acest tip.

Nebrensky, J., Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 10, oct. 1966, p. 3 948–3 959.

Separarea prin spumă. Sînt prezentate detaliat metodele de proiectare a instalaţiilor de separare prin spumă, care se bazează pe echilibre de suprafaţă şi dinamica bulelor, utilizînd bine cunoscutele principii ale transferului de masă. Sînt prezentate comparaţii cu alte procese de extracţie lichid-lichid. De asemenea sînt indicate aplicaţii în separări biochimice şi de decontaminare a apelor industriale de materiale organice nedegradabile biochimic.

Wace, P. şi Bonfield, D., Chem. Process Eng., **47**, nr. 10, oct. 1966, p. 70–76.

Utilizarea mecanismelor de reacţie în proiectarea funcţională a utilajelor. În proiectarea utilajelor chimice, alegerea condiţiilor de lucru în vederea obţinerii unor randamente optime constituie o problemă de bază.

Atingerea acestui obiectiv implică cunoaşterea modului de desfăşurare a proceselor în toate punctele reactoarelor.

Se trec în revistă metodele cele mai moderne de culegere a informaţiilor privind mecanismele de reacţie la diferite tipuri de reacţii chimice, în funcţie de concentraţia reactanţilor, presiunea şi temperatura locală din zona studiată.

Hulburt, H. M. şi Kim, Y. G., Ind. Eng. Chem., (Intern. Edition), **59**, nr. 9, sept. 1966, p. 20–31.

Un aparat de contact pentru gaze şi solide granulate. La unele operaţii din industria chimică, metalurgică şi petrolieră, ca de exemplu prăjirea minereurilor, cracarea catalitică a hidrocarburilor, uscarea şi răcirea îngrăşămintelor granulate, este necesar să se realizeze un contact deosebit între granulele de solid şi gaze. Deşi există procedee pentru acest scop, ele sînt insuficiente.

A fost construit un nou tip de aparat, alcătuit în principiu dintr-un canal cu secţiunea în zig-zag, străbătut în contracurent de materialul granulat şi gazele calde. A fost studiată capacitatea pentru transferul de căldură a aparatului; cu ajutorul ecuaţiilor stabilite pentru conductibilitatea termică au fost calculaţi coeficienţii de transfer de căldură.

Ramaswamy, S. R. şi Gerhard, E. R., Brit. Chem. Eng., **11**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 210–1 212.

Reactoare cu flacără pentru temperaturi ridicate: construcţie, funcţionare şi bazele proiectării. II. Se descriu reactoarele cu flacără intens turbulentă (cu turbulenţă naturală şi cu turbulenţă forţată), reactoarele pentru descompunerea termică a hidrocarburilor care folosesc un purtător de căldură gazos şi reactoarele de sinteză cu plasmă. Se dau numeroase scheme constructive.

Schroeder, J. şi Seweryniak, M., Przemysl Chem., **45**, nr. 9, sept. 1966, p. 475–481.

Separări dificile prin extracţie

Scheibel, E., Chem. Eng. Progr., **62**, nr. 9, sept. 1966, p. 76–81.

Modelul cinetic al unui proces chimic în strat pseudofluidizat

Abaev, G. N., Kinetika Kataliz, **7**, nr. 5, oct. 1966, p. 881–890.

Calculul numărului de talere teoretic şi normale ale coloanelor de rectificare cu utilizarea diagramei de entalpie

Ivanov, V. A., Planovskii A. N. şi Astahov, V. I., Him. i Neft. Maşinostr., nr. 10, oct. 1966, p. 15–17.

Filtru adsorbitor pentru epurarea aerului la temperatură joasă pentru îndepărtarea CO_2

Alekseev, V. P., Navroţkii, Iu. D., Zabloţkaia, N. S., Siubarkii, I. Ia. şi Guşev, A. A., Him. i Neft. Maşinostr., nr. 10, oct. 1966, p. 13–15.

CHIMIE FIZICĂ

Determinarea suprafeţei specifice a solidelor (circa 1 cm^2) printr-o metodă manometrică de adsorbţie de gaz. Pentru a măsura suprafeţe specifice foarte mici ale unor materiale foarte dense sau ale unor probe foarte mici, se foloseşte un aparat bazat pe adsorbţia de xenon (presiunea de saturare a vaporilor la −183°C, circa 60 μ) sau etilenă (30,5 μ), ca instrument de măsurare a variaţiei de presiune (1 – 100 μ), fiind folosit un termistor, cu o precizie $\pm 3\%$. Aparatul poate fi folosit pentru determinări de suprafeţe de 1–20 cm^2, cu o precizie de 10%; ca exemplificări se indică bioxid de uraniu şi carbură de uraniu.

Adams, T. J., Sherwood, T. N., şi Swinton, F. L., J. Chem. Soc., A, nr. 9, sept. 1966, p. 1 195–1 199.

Susceptibilitatea paramagnetică. Iniţial este discutat momentul magnetic dipolar, orbital şi de spin, al unui electron, precum şi nivelurile Zeeman. Momentul magnetic total al unui sistem de electroni depinde de ocuparea nivelurilor de energie. Aplicarea distribuţiei Boltzmann permite găsirea legii Curie pentru susceptibilitatea magnetică. Dacă se cunosc nivelurile de energie ale sistemului, susceptibilitatea magnetică se găseşte cu ajutorul ecuaţiei lui Van Vleck, a cărei deducere este indicată.

Se examinează apoi modificările aduse nivelurilor de energie prin cuplajul spin-orbită sau cuplajul spin electronic – spin nuclear.

Relaţiile deduse sînt aplicate pentru examinarea nivelurilor de energie ale ionilor paramagnetici Ti^{3+}, Cr^{3+} şi Ni^{2+} în complecşii octaedrici respectivi, în care cîmpul liganzilor are simetrie cubică. Se discută cuplajul spin-spin între ionii paramagnetici din reţeaua cristalină a complexului. Diagramele de energie sînt folosite consecvent pentru ilustrarea cazurilor discutate.

Carlin, R., J. Chem. Educ., **43**, nr. 10, oct. 1966, p. 521–525.

Calculul vibraţiilor caracteristice în spectrele compuşilor organofosforici. Vibraţiile moleculelor conţinînd o grupă $-P=N-$. Se descriu spectrele IR ale compuşilor organofosforici conţinînd o legătură $-P=N-$ izolată ($Cl_3P=N-COCCl_3$, $(C_2H_5O)_3P=N-P(O)(OC_2H_5)_2$, etc.) şi avînd simultan grupe acilimidice sau fosforilimidice. Absorbţia în domeniul 1 290–1 415 cm^{-1} corespunde vibraţiei grupei P=N. La vibraţie participă şi legăturile coordonate şi substituenţii atomului de azot. La compuşii cu legătură N–P simplă se pun în evidenţă două benzi, la 859 şi 751 cm^{-1}, corespunzînd acestei legături şi la care nu participă alte legături.

Matroşov, E. I., J. Strukt. Him., 7, nr. 5, oct. 1966, p. 708–714.

Interdependenţa dintre căldura de reacţie şi temperatură. O dată cu extinderea procedeelor ce folosesc temperaturi ridicate, a devenit necesară elaborarea unor metode de calcul al căldurilor de reacţie la aceste temperaturi.

Se demonstrează că legea lui Kirchoff bazată pe primul principiu al termodinamicii nu este corectă şi că în procesele chimice energia liberă variază direct cu temperatura.

Giacalone, A., Ind. Eng. Chem., (Intern. Edition), **59**, nr. 9, sept. 1966, p. 54–56.

Solubilitatea și densitatea sistemului de trei componente iodură de potasiu — glicerină — *n*-butanol

Oriscenko, A. V. și Artemcenko, A. I., Ukr. Him. J., **32**, nr. 9, sept. 1966, p. 936–946.

CATALIZĂ

Alchilarea benzenului cu propilenă pe catalizator de silicat de aluminiu cu trifluorură de bor ca promotor. Saturarea silicatului de aluminiu cu trifluorură de brom (BF_3) gazoasă mărește activitatea acestui catalizator în reacțiile de alchilare a benzenului cu propilenă. Randamentul de alchilbenzeni este proporțional cu cantitatea de BF_3 în catalizatorul menționat. Se consideră că BF_3 se găsește în catalizator probabil sub formă de molecule adsorbite și de compuși de coordinație cu aluminiul. Ridicarea temperaturii nu influențează mult asupra randamentului de izopropil- și diizopropilbenzeni. Creșterea raportului molar propilenă: benzen face să crească conținutul de di- și poliizopropilbenzeni în amestecul de reacție. Activitatea catalizatorului care conține BF_3 descrește în cursul utilizării sale în caz că nu se face reactivarea sa. Ridicarea temperaturii lungește perioada de utilizare a catalizatorului.

Kolesnikov, I. M., Murgaleev, I. G. și Pauşkin, Ia. M., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 10, oct. 1966, p. 1–5.

Relația între activitatea catalitică a unor metale și căldura lor de sublimare. Între căldura de sublimare λ_K a unor metale și activitatea lor catalitică în diverse reacții există o corelație, exprimată printr-un maximum. În reacția de hidrogenare a benzenului, în seria Fe-Ni-Co-Pd-Pt-Rh-Ru, maximul ($\lg K$ circa 0,2) este la platină (λ_K circa 130 kcal/atom-g); maxime asemănătoare se obțin pentru reacțiile de hidrogenare a oxigenului, hidrogenoliza etilaminei (reacțiile de schimb izotopic cu deuteriul ale hidrogenului, ale acetonei, ale metilaminei etc.), deshidratarea alcoolului izopropilic, descompunerea acidului formic etc. Corelația este pusă în legătură cu caracterul legăturii dintre molecula care reacționează și catalizator.

Reşetnikov, G. M. și Sokolskaia, A. M. J. Fiz. Him., **40**, nr. 10, oct. 1966, p. 2 412–2 415.

Modele de suprafață în cataliza eterogenă. În cataliza eterogenă problemele legate de alegerea catalizatorilor pentru o anumită reacție dată, de determinare a stabilității acestora în timp, a selectivității lor și a promotorilor necesari, pot fi rezolvate prin lămurirea fenomenelor care au loc la suprafața solidului.

Se descriu progresele realizate în ultimul an în studiul proceselor de suprafață și posibilitățile de aplicare practică a analizei reactivității suprafețelor solide în cataliza eterogenă.

Parravano, G., Ind. Eng. Chem., (Intern. Edition), **59**, nr. 9, sept. 1966, p. 45–52.

Contribuții la studiul nichelului Raney. IV. Influența timpului de conservare asupra compoziției chimice și activității catalitice

Jamey, J. P., Urbain, H. și Trambouze, Y., Bull. Soc. Chim. France, nr. 9, sept. 1966, p. 2 777–2 778.

Modificări prin iradiere în activitatea catalitică a aluminei la deshidratarea alcoolului *n*-deciclic și izomerizarea α-decenei

Pirogova, G. N. și Spițîn, V. I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 10, oct. 1966, p. 1 689–1 691.

CINETICĂ

Cinetica copolimerizării trioxanului cu dioxalan. Copolimerizarea trioxanului cu dioxalan prezintă un deosebit interes practic, fiind o metodă de stabilizare a poliformaldehidei în procesul de polimerizare a acesteia. Cinetica copolimerizării în mediu benzenic s-a studiat cu ajutorul cromatografiei. S-a demonstrat posibilitatea polimerizării monomerului la concentrații mai mici decît cea de echilibru și au fost determinate energiile de activare în decursul procesului de polimerizare pentru ambele componente. În decursul copolimerizării, valorile maxime ale maselor moleculare se obțin la un grad de transformare de 20–30%. S-a propus un mecanism de reacție care reflectă cinetica procesului de copolimerizare.

Irjak, V. I., Abrosimov, A. F., Astrahanțeva, N. I., Bogdanova, L. M., Brikenstein, A. A., Sokolov, D. N., Korolev, G. V. și Enicolopean, N. S., Visokomolekul. Soedin. **8**, nr. 9, sept. 1966, p. 1 481–1 485.

Consecințele cinetice ale principiului reversibilității microscopice. Se discută aplicarea corectă a principiului reversibilității microscopice la reacțiile chimice. Conform acestui principiu, drumul urmat de o reacție elementară într-un sens trebuie să fie și drumul urmat de sistem în sens invers, iar raportul constantelor de viteză trebuie să fie egal cu constanta de echilibru a procesului. Aceasta este întotdeauna adevărat pentru reacții elementare la echilibru, dar se dovedește fals în multe cazuri dacă reacțiile nu se găsesc la echilibru. Principiul poate fi aplicat și în acest ultim caz dacă reacțiile elementare imaginate din care se alege procesul nu sînt reacții înlănțuite, decurg în condiții staționare și sînt cinetic echivalente (din punctul de vedere al ordinului de reacție). Dacă aceste condiții sînt îndeplinite, există posibilitatea să se elimine dintre mecanismele cinetic echivalente pe acelea care nu corespund inversului mecanismului reacției în sens opus. În cazul în care reacțiile elementare imaginate nu sînt cinetic echivalente, principiul reversibilității microscopice nu poate fi aplicat, chiar dacă ele decurg în condiții staționare. Același lucru poate fi afirmat și dacă procesele examinate sînt reacții în lanț sau decurg în condiții nestaționare.

Krupka, R. M., Kaplan, H. și Laidler, K. J., Trans. Faraday Soc. **62**, nr. 526/10, oct. 1966, p. 2 754–2 759.

Factorul electronic în cinetica chemosorbției pe semiconductoare

Peşev, O., Usp. Him., **35**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 830–1 852.

CHIMIE ANORGANICĂ

Influența unor condiții de preparare asupra proprietăților fizico-chimice ale oxidului de aluminiu. Au fost cercetate trei serii de hidroxizi de aluminiu, obținute prin precipitare cu amoniac din soluții sulfat de aluminiu 5%. Precipitatele parțial s-au uscat în aer la 105°C, iar parțial s-au calcinat la temperaturi cuprinse între 200 și 1 000°C. Prezența sulfatului de aluminiu rezidual influențează sensibil proprietățile catalitice și de absorbție ale Al_2O_3.

În domeniul temperaturilor de calcinare care depășesc 700–800°C, datorită descompunerii impurităților prezente (a sulfaților de aluminiu), se formează o nouă fază activă. Probele provenite din hidroxizi de aluminiu menținuți un timp mai îndelungat în soluție se caracterizează printr-o microduritate mai ridicată decît cele uscate și calcinate imediat după filtrare.

Kuczynski, W., Fiedorow, R. și Wojciechowska, M., Przemysl Chem., **45**, nr. 9, sept. 1966, p. 485–489.

Obținerea hidrurii de cupru prin reducerea sulfatului de cupru cu acid fosforic. Reducerea sulfatului de cupru cu hiposulfit de sodiu în mediu de acid sulfuric, în vederea obținerii hidrurii de cupru, CuH, decurge în mod optim în următoarele condiții: *p*H 0,3 pînă la 0,5, exces de reducător, încălzire lentă a amestecului de reacție pînă la circa 50°C în timp de circa 2 ore. Se obține un produs cu un conținut de 90% CuH, cu un randament de reacție de 40% față de cupru. Reacția de formare a hidrurii de cupru este de ordinul unu față de ionii de cupru.

Mihaeeva, V. I., Malțeva, N. N. și Kuvşinnikov, I. M., J. Neorgan. Him., **9**, nr. 9, sept. 1966, p. 2 001–2 005.

Îmbătrînirea hidroxizilor de zirconiu. Hidroxizii de zirconiu, în urma păstrării, suferă un proces de «îmbătrînire», care se datorește, în prima etapă, formării unor punți de oxigen intramolecular, iar în a doua etapă — formării unor punți intermoleculare cu formarea simultană, parțială, a bioxidului de zirconiu amorf. În probele «îmbătrînite» de hidroxid de zirconiu a fost descoperită o nouă fază, δ, corespunzătoare formulei $ZrO_{1,5}(OH)$, stabilă pînă la temperatura de circa 400°C, și care constituie ultima formă de hidroxid premergătoare formării ZrO_2. Scăderea bruscă a reactivității hidroxidului de zirconiu care se constată în urma îmbătrînirii se datorește formării ZrO_2 amorf.

Zaițev, L. M. și Şubina, T. N., Neorgan. Materiali, **2**, nr. 9, sept., 1966, p. 1 592–1 598.

Descompunerea termică a azotatului de sodiu

Bond, B. D. și Jacobs, P.W.M., J. Chem. Soc. **A**, nr. 9, sept. 1966, p. 1 265–1 268.

SUBSTANȚE PURE—SEMICONDUCTOARE

Depunerea vanadiului pe suport de siliciu. S-au obținut depuneri de vanadiu cu o grosime de circa

10 μ pe suport de siliciu orientat (111) prin reducerea cu hidrogen a tetraclorurii de vanadiu la temperaturi cuprinse între 1 140 şi 1 300°C. S-a cercetat cinetica de reacţie a procesului de creştere a peliculei. Probele obţinute au servit pentru confecţionarea diodelor din V-Si ale căror caracteristici electrice au fost determinate. Se dă schema aparaturii de laborator.

Miller, K. J., Grieco, M. J. şi Sze, S. M., J. Electrochem. Soc. **113**, nr. 9, sept. 1966, p. 902–904.

Proprietăţile electronice şi structura semiconductoarelor polimeri organici. Se prezintă principalele clase de polimeri organici cu proprietăţi de semiconductoare (polimeri carbocatenari: polivinilen, polifenilacetilenă, poliacetilenă, policiclopentadienă, polifenilen, polibenzeni, poliarilenchinone; polimeri heterocatenari: conţinînd azot, ca: poliacrilonitril, paracianogen etc.; conţinînd oxigen, ca: polixantene; conţinînd sulf etc., polimeri chelaţi de tipul poliftalocianinelor, politetracianetilene, poliferoceni; alte tipuri, ca: polietilenă iradiată, polimeri cu urme de metale, etc.). Se descriu proprietăţile lor specifice electrice, rezonanţa paramagnetică electronică şi natura ei şi se prezintă ipotezele privind mecanismul conductibilităţii electrice.

Dulov, A. A., Usp. Him., **35**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 853–1 882.

Influenţa impurităţilor asupra creşterii cristalelor filiforme de siliciu din faza gazoasă

Sandulova, A. V., Bogoiavlenskaia, I. P. şi Pirsko, L. I., Neorgan. Materiali, **2**, nr. 9, sept. 1966, p. 1 684–1 685.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Separarea prin congelare a azotatului de calciu din soluţiile obţinute prin descompunerea apatitei de Kola cu acid azotic. Au fost determinate echilibrele în soluţiile obţinute prin descompunerea apatitei de Kola cu acid azotic şi s-a stabilit influenţa temperaturii de congelare (între +20 şi −20°C), a concentraţiei acidului azotic de atac (în intervalul 52–57%) şi a excesului acestuia faţă de cantitatea stoichiometrică (exces între 5 şi 10%) asupra compoziţiei leşiei-mame rezultate după separarea prin filtrare a azotatului de calciu. Sînt date diagramele care permit alegerea unui regim optim de răcire a soluţiilor.

Koloc, M., Šebkova, N., Nývlt, J. şi Míček, F., Chem. Průmysl, **16/41**, nr. 9, sept. 1966, p. 525–528.

Obţinerea oxidului de crom din produsele de reacţie dintre soluţiile de cromaţi cu bioxid de sulf. Cercetări de laborator ale procesului de precipitare a hidroxidului de crom prin reducerea cu bioxid de sulf a soluţiei de cromat de sodiu şi de calcinare a precipitatelor obţinute au arătat că la temperatură de peste 90°C, în domenii largi de concentraţie a soluţiilor şi gazelor de sulf şi de intensităţi ale procesului de reducere, cromul se depune sub formă de precipitate care se filtrează bine şi au un grad de hidratare relativ scăzut. Din astfel de precipitate, calcinarea la temperatură ridicată permite să se obţină oxid de crom de calitate corespunzătoare standardelor. Cînd carbonatul de sodiu este în cantitate suficientă, cromul precipită complet în timpul reducerii, iar în soluţia-mamă rămîne practic numai sulfat de sodiu, care poate fi separat ca produs secundar. Ca materie primă se pot utiliza deşeuri de soluţii de crom şi gaze cu bioxid de sulf.

Viliianskii, Ia. E., Borovskih, L. A. şi Kovel, M. S., J. Prikl. Him., **39**, nr. 10, oct. 1966, p. 2 266–2 272.

O nouă tehnică de desalinare prin schimb ionic. Deionizarea economică a apei cu răşini schimbătoare de ioni este, în general, limitată la ape care au mai puţin de 500 p.p.m. substanţe solide dizolvate. În general, deionizarea apelor sarmanice prin tehnicile cunoscute cu răşini schimbătoare de ioni nu poate fi completată cu metodele cu membrană şi distilare, datorită, în primul rînd, cheltuielilor de regenerare şi necesarului de apă diionizată pentru operaţia de spălare .A fost dezvoltată o nouă tehnică de deionizare care se bazează pe folosirea unor schimbători de ioni slabi electroliţi: un anionit slab bazic în ciclul bicarbonat transformă aciditatea anorganică a apei în alcalinitate şi un cationit slab acid în ciclul hidrogen îndepărtează această alcalinitate.

Noul proces de deionizare ciclică include o serie de trei coloane: Amberlit IRA-68 (HCO_3), Amberlit IRA-84 (forma H) şi Amberlit IRA-68 (bază liberă). El permite desalinizarea unor ape sarmanice cu o salinitate de 1 000–3 000 p.p.m., prezentînd totodată avantaje economice în ceea ce priveşte eficienţa şi costul regenerării, puritatea apei folosite la spălarea răşinilor etc.

Kunin, K., Brit. Chem. Eng., **11**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 222–1 225, 1 235.

Posibilităţi de aplicare a unor instalaţii de absorbţie la rece la sinteza amoniacului. Este discutată posibilitatea îmbunătăţirii consumului de energie la fabricarea amoniacului prin folosirea unei instalaţii de adsorbţie la rece. Căldura de reacţie de la sinteza amoniacului poate fi utilizată astfel pentru producerea de temperaturi scăzute, fără să mai fie necesar un plus de apă de răcire. Ca exemplu se arată cum printr-o cuplare termotehnică între sinteza amoniacului şi spălarea leşiilor de cupru este posibil ca cu ajutorul unei instalaţii de absorbţie la rece şi cu investiţii relativ mici, să se acopere întregul necesar de energie pentru regenerarea şi răcirea leşiei.

Întrucît nu întotdeauna întreaga căldură de reacţie este folosită pentru un anumit scop, pentru o valorificare superioară a acesteia se recomandă ca, pe lîngă instalaţia de absorbţie la rece, să se intercaleze şi un cazan cu abur în drumul gazului. Producerea concomitentă de abur sub presiune şi de frig este deosebit de avantajoasă atunci cînd catalizatorul din reactor este dispus în mai multe straturi, între care se admite gaz rece pentru potrivirea temperaturii optime.

Renker, W., Chem. Techn. (Berlin), **18**, nr. 10, oct. 1966, p. 614–618.

Utilizarea tehnicii de emisie secundară ion-ion în cercetarea sintezei amoniacului peste fier

Şvaciko, V. I., Fogel, I. M. şi Kolot, V. I., Kinetika i Kataliz, 7, nr. 5, oct. 1966, p. 834–840.

Cercetări asupra aglomerării fosfaţilor

Wiegner, K. H. şi Steinmetz, K., Neue Hütte, **11**, nr. 9, sept. 1966, p. 527–530.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Influenţa litiului asupra recoltelor de tutun şi reparţia acestuia în organismul plantelor tutunului. Folosirea litiului ca microîngrăşămînt sub formă de azotat sau sulfat este eficace în cantitate de circa 5 μg pe kilogram de sol sau 4,5 kg (ca $LiNO_3$) pe hectar. Folosirea unor cantităţi mai mari de litiu (30 μg/kg sol) nu este recomandabilă, deoarece stimulează forţele de tamponare ale plantei, care diminuează asimilarea litiului.

Ezdakova, L. A., Agrohimiia, nr. 9, sept. 1966, p. 63–70.

Industria de superfosfat

Gyarmati, J., Magy. Kém. Lapja, **21**, nr. 9, sept. 1966, p. 470–480.

ELECTROCHIMIE

Electroliza zgurelor-deşeu de la topitura de cupru. În vederea recuperării unor metale valoroase, s-au prelucrat pe calea electrolizei în topitură zgurele-deşeu de la topirea cuprului, cu următoarea compoziţie (în %) = 0,3–0,4 Cu, 1,3–3,3 Zn, 0,06–0,07 Ni, 1,6–1,7 S, 30,6–34,8 SiO_2, 35–40 FeO, 3–4 Fe_2O_2, 6,2–8,4 Al_2O_3, 4,1–8,8 CaO, 1,0–1,9 MgO. Temperatura de lucru a fost de 1 150–1 350°C; s-a lucrat în celulă de grafit, cu electrozi de wolfram. S-au obţinut depuneri catodice metalice cu un conţinut (în %): 60,61–92 Fe, 0,24–4,89 Ni, 0,62–3,76 Cu, 1,26–4,42 S, urme – 32,12 Zn, ceea ce dovedeşte aplicabilitatea procedeului în vederea valorificării metalelor din zgurele cuproase.

Toporişcev, G. A. şi Esim, O. A., Izv. Vîşsih Ucebnîh Zavedenii, Ţvetn. Met., **9**, nr. 5, 1966, p. 21–25.

Electrochimia elementelor cu hidrură de litiu. Elementele cu hidrură de litiu au o deosebită importanţă în construcţia elementelor electrice care servesc pentru transformarea directă a energiei. În acest scop s-a studiat electrodul hidrogen/hidrură de litiu în eutecticul format de topitura LiCl–KCl la 375°C. Prin determinările voltmetrice şi potenţiometrice, s-a stabilit valoarea coeficientului de difuziune a LiH în aceste condiţii ($1{,}67 \pm 0{,}04.10^{-5}$ cm²/s). Se dă schema celulei cu electrod hidrogen/hidrură de litiu.

Plambeck, J. A., Eleder, J. P. şi Laitinen, H. A., J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 9, sept. 1966, p. 931–937.

Reducerea catodică a compuşilor wolframului în soluţii apoase. Prin reducerea catodică a soluţiilor sulfurice de wolframat de sodiu ($7{,}5.10^{-2}$ mol $Na_2WO_4 2H_2O$/l

și 8,5.10^{-1} mol/lH_2SO_2), la temperatura de 18°C și densitate de curent catodică de 2,4 mA/cm^2, s-au obținuți izopoliwolframați de sodiu hidratați, compoziția globală a depunerii catodice putînd fi exprimată prin formula: $Na_2O.n\ W_2O_5.m\ WO_3.q\ H_2O$. S-a studiat comportarea precipitatelor față de acizi, baze, oxidanți, solubilitate în apă, variația culorii și a greutății cu temperatura.

Goncearenko, A. S., J. Neorgan. Him., **9**, nr. 9, sept. 1966, p. 2 091–2 094.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Seleniul și obținerea lui. A fost elaborat un nou procedeu de obținere a seleniului brut, care folosește drept materie primă prafurile volatile din instalația de desprăfuire a cuptorului de cupelare, ce conțin: 4–7% Se, 1–1,8% Ag, 52–56% Pb. Procesul se bazează pe lesierea la cald, cu HCl concentrat, urmată de filtrare, precipitarea seleniului cu SO_2, decantare-filtrare, spălare, uscare.

Nowakowski, J. și Kosinski, W., Rudy Metale Niezelazne, **11**, nr. 9, sept. 1966, p. 461–464.

Precipitarea germaniului din soluții sulfurice cu tanin. S-a efectuat precipitarea germaniului cu tanin, în soluții cu un conținut de 10–1 000 mg Ge/l. Precipitarea germaniului se desfășoară bine, numai în prezență în soluție a unor electroliți. La conținuturi mici de germaniu, concentrația $ZnSO_4$ prezent în soluție influențează puternic precipitarea germaniului, atingînd un maxim la 90–110 g/l $ZnSO_4$. Creșterea adaosului de tanin mărește randamentul de precipitare pînă la atingerea unei valori a raportului GeO_2: tanin = 1 : 35, mărirea ulterioară a adaosului micșorînd gradul de precipitare. Prezența ionilor de fier trivalent în soluția de precipitare atrage după sine creșterea consumului de tanin.

Ostrouşko, R. I., Izv. Visşih Ucebnih Zavedenii, Țvetn. Met., **9**, nr. 5, 1966, p. 79–81.

Obținerea manganului pur din produsele industriei de feroaliaje. S-a constatat că cele mai bune condiții de rafinare electrică a manganului electrolitic și electrotermic sînt: densitatea curentului la catod, maximum 2–2,5 A/cm^2, temperatura electrolitului, 700–900°C, concentrația manganului în electrolit, 4–5%. Prin cercetarea a două metode de îndepărtare a electrolitului, și anume separarea în condiții atmosferice urmată de distilare în vid și topirea depunerilor catodice împreună cu electrolitul într-un cuptor electric de inducție, s-a constatat că ultima metodă este foarte economică întrucît permite să se obțină lingouri de mangan ca produs finit, iar electrolitul separat poate fi reutilizat în proces.

Sucikov, A. B., Mihina, V. N. și Vorobieva, A. S., J. Prikl. Him., **39**, nr. 10, oct. 1966, p. 2 157–2 162.

Extracția lichid-lichid în metalurgia neferoasă. Dată fiind importanța practică crescîndă a procedeelor de extracție lichid-lichid în industria metalelor neferoase, se face o expunere amplă asupra situației actuale în acest domeniu. Se descriu principalele tipuri de aparate de extracție și se face o clasificare a reactivilor de extracție recomandați pentru diferite grupe de metale neferoase.

Smithson, G. R., Shea, J. F. și Tewksbury, T. L., J. Metals, **18**, nr. 9, sept. 1966, p. 1 037–1 046.

RADIOCHIMIE

Sinteza acetatului de vinil –1–^{14}C. Prin reacția acidului acetic 91,6 % $CH_3{}^{14}COOH$ cu activitate de 5 mc, cu acetilena, la raport molar 24 : 1, în fază de vapori, la 235°C, peste un catalizator cu 18–25% acetat de zinc pe cărbune activ, se obține după prelucrare, cu randament de 71% acetat de vinil–1–^{14}C, de puritate minimă 99% (cromatograma cu un singur vîrf). După diluare cu acetat de vinil neradioactiv se obține un produs cu o activitate de 2 850±80 imp./min $BaCO_3$.

Livșit, V. S. și Isaguliant, G. V., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 10, oct. 1966, p. 1 860–1 861.

Dezvoltarea centralelor atomoelectrice în ultimii 10 ani. Se face o trecere în revistă a producției energiei din ultimii 10 ani, cu ajutorul centralelor atomoelectrice. Se urmărește, mai ales, aspectul economic al problemei, arătîndu-se variația prețului de cost al kWh cu puterea instalată a centralelor în diverse țări. Sînt subliniate tendințele moderne privind folosirea diverșilor combustibili nucleari. De asemenea sînt remarcate avantajele pe care le aduce competiția între diversele «sisteme nucleare» utilizate, în ceea ce privește progresul tehnic în acest domeniu, și, corespunzător, scăderea costului energiei furnizate.

Gaussens, J., Energie Nucl., **18**, nr. 6, sept.-oct. 1966, p. 377–397.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea catalitică în fază gazoasă a butenelor la acid acetic. Pentru oxidarea catalitică în fază gazoasă a butenei-1 și butenei-2 în vederea obținerii acidului acetic, la o temperatură cuprinsă între 250 și 300°C și o presiune cuprinsă între 1 și 4,5 atm, se pot utiliza drept catalizatori vanadații de titan, de staniu, de antimoniu sau de aluminiu. Pentru 75% butenă transformată, se obține un randament de 73% acid brut. Se poate lucra în reactoare cu pat fix sau cu pat mobil, deoarece aceste două tipuri de reactoare asigură o evacuare satisfăcătoare a căldurii produse în reacție.

Brockhaus, R., Chem. Ing. Tech., **38**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 039–1 041.

Studiul hidrogenării aldehidelor α, β-nesaturate pe catalizatori cu schelet de zinc metalic. S-a cercetat selectivitatea hidrogenării continue a aldehidelor α, β-nesaturate pe catalizatori cu schelet de zinc metalic, la temperatura de circa 120°C și la presiune atmosferică. Experiențele efectuate asupra acroleinei, aldehidei crotonice și a 2-etil-2-hexenalului-1 au arătat că, în aceste condiții, se formează numai aldehide saturate și alcool. În cazul hidrogenării continue în fază lichidă la o presiune a hidrogenului de 200 at se formează numai aldehide saturate. Catalizatorul de zinc se dezactivează repede, după șase ore conversia aldehidei crotonice în *n*-butiraldehidă devenind de 22 de ori mai mică. Hidrogenarea aldehidei crotonice cu catalizator de zinc în fază lichidă, la 200 at, reprezintă o reacție de ordinul unu.

Mistrik, E. J., Nevydal, J. și Macho, V., Chem. Zvesti, **20**, nr. 9, sept. 1966, p. 641–649.

Cercetări în domeniul α-oxizilor nesaturați. 1,2-Epoxi-4-(ciclohexen-1′-il)-2-metil-3-butena reacționează cu cetonele (metiletilcetona, dietilcetona, cicloheptanona) la 30–35°C pentru a da, cu randament de 40–55%, dioxolanii 2,2,4-trisubstituiți corespunzători. Cu clorura de acetil, epoxidul arătat dă 2,2-metilacetoxi-1-clor-4-(ciclohexen-1′-il)-3-butena, iar cu clorură de tionil se obține 2-clormetil-4-(ciclohexen-1′-il)-1-vinilacetilena.

Dolghina, A. F., Malinovski, M. S., Iudasina, A. G., și Kalenskaia, A. I., Ukr. Him. J., **32**, nr. 9, sept. 1966, p. 1 003–1 005.

Adiția catalizată de săruri de cupru a triclor- și dicloracetonitrililor la olefine. Diclor- și triclor-acetonitrilul se adiționează la olefine (1-octenă, 1-hexenă, stiren, acrilat de metil, acrilat de etil, acrilonitril) în tub închis, în atmosferă de azot, la 130°C, în prezența a 2% mol clorură cuproasă, pentru a da, cu randamente pînă la 80%, aducți 1 : 1, 2,2,4-triclor- și 2,4-diclorbutironitrili 4-substituiți. În mod asemănător reacționează norbornena.

Murai, S. și Tsutsumi, S., J. Org. Chem., **31**, nr. 9, sept. 1966, p. 3 000–3 003.

Hidratarea olefinelor pe sulfocationit în prezența unui dizolvant. În urma unor încercări s-a constatat că viteza de hidratare în fază lichidă a izoolefinelor în alcooli pe sulfocationit poate fi mărită într-o măsură considerabilă prin efectuarea reacției în mediu de dizolvant organic polar. În cazul hidratării 2-metil–1–pentenei în alcool hexilic terțiar (2-metilpentanol-2) pe sulfocationit KU-1 în mediu de alcool izopropilic în condiții date (80°C, viteză volumetrică 1h^{-1}, raport molar reactivi: dizolvant = 1 : 1 : 1,5), conversia olefinei în alcool a fost de 22%, fiind limitată de condițiile echilibrului termodinamic. Pe baza încercărilor au fost calculate constantele de echilibru și gradul de transformare în reacția de echilibru a compușilor 2-metil–1–pentenă și 2-metil–2–pentenă, în cazul hidratării acestora în stare gazoasă.

Kriukov, S. I., Kytün, A. M., Osokin, Iu. G. și Feldblium, V. S., Neftehimiia, **6**, nr. 5, sept.-oct. 1966, p. 753–759.

O reacție de substituție aromatică neobișnuită. Dimetilsulfoniumetililida reacționează, în amestecul dimetilsulfoxid-tetrahidrofuran cu acenaftilen, pentru a da

3-metilacenaftilen şi 5-metilacenaftilen; în amestecul dimetilsulfoxid-hexan se mai formează 1,2-metanacenaftilen. În mod asemănător reacţionează fluorantena. Reacţia are caracter nucleofil; pentru ea se poate propune un mecanism prin adiţie nucleofilă simplă la hidrocarbura aromatică, pentru a forma un complex sigma, urmat de eliminarea dimetilsulfurii sau un mecanism cu ruperea legăturii C—S, simultan cu formarea legăturii C—C.

Trost, B. M., Tetrahedron Letters, nr. 46, noiemb. 1966, p. 5 761—5 766.

Structura complecşilor carbamidei cu acetamida şi fenolul. S-au cercetat spectrele în infraroşu ale complecşilor carbamidei cu acetamida şi fenolul în domeniul frecvenţelor cuprinse între 1 500—1 800 şi 2 800—3 600 cm^{-1}. Din compararea datelor analizei termice şi a spectrelor de vibraţie s-au obţinut date mai precise despre structura complecşilor $(NH_2)_2CO{\cdot}2C_6H_5OH$ şi $CH_3CONH_2{\cdot}2C_6H_5OH$ şi s-a stabilit că formarea acestora are loc prin legături de hidrogen de tipul C = O . . . H—O. Pe baza cercetărilor s-au propus formulele structurale pentru complecşii carbamidei cu acetamida şi fenolul.

Cesnokov, V. F. şi Bohovkin, I. M., J. Obsc. Him., **36**, nr. 9, sept. 1966, p. 1 549—1 553.

Sinteza directă îmbunătăţită a halogenurilor de metilgermaniu. Se trece clorură, bromură sau iodură de metil purificată printr-un tub Pirex conţinînd pulbere de germaniu şi de cupru (raport 10 : 4) încălzită la 400°C. Produsele de reacţie se condensează fracţionat, lichidul fiind fracţionat la presiune atmosferică pentru clor- şi bromderivaţi şi la 2—10 mm Hg pentru iodderivat. Se obţin amestecuri

$$CH_3X : CH_3GeX_3 : (CH_3)_2GeX_2 : (CH_3)_3GeX$$

în raport 16,5 : 20,0 ; 60,8 : 2,7.

Noedritzer, K., J. Organometal. Chem., **6**, nr. 3, sept. 1966, p. 282—284.

Cercetări asupra biacizilor şi acizilor cu funcţiuni mixte α,α-bisubstituite

Salmon—Legagneur, F., Ind. Chim. Belge, **31**, nr. 10, oct. 1966, p. 993—1 006.

Poliamide silicoorganice. I. Sinteza acizilor silicoorganici alifatici bibazici

Andreev, D. N. şi Afanasieva, G. S., J. Obsc. Him., **36**, nr. 9, sept. 1966, p. 1 628—1 633.

Noi sinteze ale fosforilaminoetanolilor

Kodaira, Y. şi Mukaiyama, T., J. Org. Chem., **31**, nr. 9, sept. 1966, p. 2 903—2 907.

PETROCHIMIE

Alchilarea benzenului cu propilenă pe alumosilicaţii cristalini ai elementelor pămînturilor rare. Alchilarea benzenului cu propilenă pe zeoliţi conţinînd cationi din grupa pămînturilor rare, la 250°C, cu raport molar benzen:propilenă 2,2 : 1, la viteze volumetrice, 0,6 h^{-1} (faţă de benzen) duce la formarea de monopropilbenzen, cu un randament de 45—48%, selectivitatea fiind 72—75%. Alchilatul conţine pînă la 1% toluen, 1—2,7% etilbenzen, 18—25% izopropilbenzen, 0,2—1% *n*-propilbenzen şi 4—11% polipropilbenzeni. Ridicarea temperaturii duce la creşterea randamentelor, cu scăderea selectivităţii.

Minacev, H. M. şi Isakov, I. I., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **170**, nr. 1, sept. 1966, p. 99—102.

Reacţia dintre hidrocarburi parafinice şi sulf. Sulful elementar reacţionează cu hidrocarburi parafinice la 200—240°C cu formare de compuşi organici ai sulfului (sulfuri, disulfuri, hidrogen sulfurat, dar nu cu mercaptani sau polisulfuri). În exemplul cetan-sulf se arată că, la ridicarea temperaturii, viteza de formare a sulfurilor creşte, în timp ce a celorlalte produse scade. Se observă o creştere a catenelor parafinice, ducînd la formare de polimeri înalţi, cu conţinut ridicat de sulf şi insolubili în ulei. Se propune un mecanism radicalic.

Korn, J., Prinzler, H. W. şi Pape, D., Erdöl Kohle, **19**, nr. 9, sept. 1966, p. 651—654.

Un nou procedeu de obţinere a ureei cu randamente ridicate şi preţ de cost redus. În noile procedee de fabricare a ureei se renunţă la reciclarea carbamatului netransformat în uree, în reactor avînd loc o descompunere a carbamatului în bioxid de carbon şi amoniac, care se recirculă. Datorită mediului puternic corosiv, unele procedee, în care reactorul este confecţionat din oţel inoxidabil, folosesc ca inhibitor de coroziune 0,1—3% volum oxigen faţă de cantitatea de bioxid de carbon. Procedeul C.P.I. a rezolvat problema coroziunii prin căptuşirea reactorului cu zirconiu, care permite realizarea procesului în condiţii de temperaturi mai ridicate şi cu randamente superioare.

Pentru realizarea căptuşelii cu zirconiu a reactorului a fost necesară elaborarea unei tehnologii speciale datorită coeficientului de dilatare diferit faţă de oţel şi a greutăţilor legate de sudarea zirconiului.

Guccione, E., Chem. Eng., **73**, nr. 20, sept. 1966, p. 96—98.

Separarea cicloparafinelor şi parafinelor cu catenă ramificată din fracţiunile petroliere prin cromatografie de adsorbţie pe cărbune activ. Capacitatea adsorbantă cea mai mare pe cărbune activ o au *n*-parafinele, cea mai redusă cicloparafinele alchilice polisubstituite. Cicloparafinele cu catenă laterală lungă au un grad de adsorbţie mai ridicat faţă de cele alchilice polisubstituite. Parafinele cu catene ramificate ocupă o poziţie intermediară. În absenţa parafinelor cu catenă liniară s-a observat următoarea succesiune a adsorbţiei: cicloparafine cu catenă laterală lungă > parafine cu catenă ramificată > cicloparafinele alchilice polisubstituite. Diferenţele în ceea ce priveşte gradul de adsorbţie au stat la baza metodei elaborate de separare cromatografică pe cărbune activ a parafinelor şi cicloparafinelor din fracţiuni petroliere.

Rozenfeld, L. M., Uşakova, I. B., Gheneh, I. S. şi Sanin, P. I., Neftehimiia, **6**, nr. 5, sept.-oct. 1966, p. 659—664.

Telomerizarea. O importantă clasă de substanţe este constituită din hidrocarburi de mase moleculare medii. În această clasă sînt incluse uleiurile, unsorile, cerurile, plastifianţii, etc, materiale ce se obţin, obişnuit, din derivatele petroliere, cunoscîndu-se puţine metode de sinteză economică din molecule mai simple. O metodă de obţinere a acestor produse de masă moleculară intermediară este prin telomerizarea olefinelor. Prin procesul de telomerizare, un monomer polimerizabil se combină cu un agent activ de transfer de lanţ, care este încorporat în produsul telomer ca un grup final. S-a studiat un nou sistem catalitic care permite telomerizarea controlată a etilenei cu hidrocarburi simple. Sînt examinate aplicaţiile posibile. Se arată că, prin alegerea cu grijă a principalelor variabile independente, poate fi controlată direcţia telomerizării, şi astfel influenţat caracterul produselor rezultate.

Butte, W., Petroleum Refiner, **45**, nr. 9, sept. 1966, p. 277—280.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Asupra chimiei industriale a cetenei. Pe lîngă reacţiile de acetilare, care sînt utilizate în particular pentru producerea anhidridei acetice, reacţiile de adiţie ale cetenei permit obţinerea de produse foarte variate. După o scurtă descriere a reacţiilor generale şi a tehnologiei aplicate, se explică, în principal, adiţia acetalilor la cetene pentru obţinerea acrilaţilor, precum şi fabricarea acetatului de izopropenil prin adiţia acetonei la cetenă, utilizînd drept catalizator acidul diflorfosforic.

Spes, H., Chem. Ing. Tech., **38**, nr. 9, sept. 1966, p. 955—962.

Amine alifatice din oxid de carbon, vapori de apă şi amoniac. Prin reacţia oxidului de carbon cu vapori de apă şi amoniac în prezenţa unui catalizator solid de fier redus cu 1% promotor K_2CO_3 şi Cu se formează amine alifatice după ecuaţia:

$$3nCO + nH_2O + NH_3 \rightarrow C_nH_{2n+1}NH_2 + 2nCO_2$$

Reacţia poate decurge timp de săptămîni, la 250°C, cu conversii de 75—80%. Produsul de reacţie conţine amine primare neramificate C_1— C_{12}, în proporţii depinzînd de compoziţia amestecului, şi hidrocarburi neramificate; se obţin 10—15 g amine pe 1 m^3 CO reacţionat.

Kölbel, H. şi Trapper, J., Angew. Chem., **78**, nr. 18/19, sept. 1966, p. 908—909.

Eterul izobutilvinilic. Preparare, proprietăţi şi utilizări. Se descrie un nou procedeu de obţinere, pornind de la etilenă, proprietăţile fizice şi chimice, toxicitatea şi măsurile de protecţia muncii la manipularea eterului izobutilvinilic.

În continuare, se descriu homopolimerizarea eterului şi proprietăţile homopolimerului, precum şi utilizarea lui la fabricarea panglicilor adezive, a materialelor plastice autoadezive, a pînzelor adezive folosite în chirurgie, ca adaos în lubrifianţi şi grăsimi pentru îmbunătăţirea viscozităţii acestora şi ca adaos la prelucrarea elastomerilor.

Remond, J., Rev. Prod. Chim., **69**, nr. 1 350, oct. 1966, p. 530–539.

Uleiul de tal şi utilizările lui în fabricarea de răşini, plastifianţi şi sicativi. Se descrie extragerea uleiului de tal din deşeurile rezultate de la fabricarea celulozei din răşinoase, rafinarea acestuia cu acid sulfuric, deshidratarea şi fracţionarea lui sub vid.

Se analizează proprietăţile chimice ale acizilor graşi şi ale celorlalte componente, precum şi utilizările lor în industria de lacuri şi vospele ca materii prime pentru produse peliculogene şi pentru plastifianţi.

Herault, E., Rev. Prod. Chim., **69**, nr. 1 350, oct. 1966, p. 519–528.

Adjuvanţi chimici ai alimentelor. I. Industria alimentară modernă foloseşte un număr tot mai mare de adjuvanţi chimici. Unii dintre aceştia măresc valoarea nutritivă a alimentelor (vitamine, aminoacizi), alţii împiedică alterarea lor sub acţiunea microorganismelor sau corectează alcalinitatea sau aciditatea exagerată a unor alimente, sau le îmbunătăţeşte gustul sau aspectul, sau le menţine prospeţimea.

În prezent industria chimică asigură industriei alimentare arome, stabilizanţi, emulgatori, coloranţi, antispumanţi, conservanţi, antioxidanţi, agenţi de îngroşare etc.

Se analizează principalele metode de cercetare pentru extinderea gamei de adjuvanţi chimici şi se enumeră adjuvanţii interzişi în ultimii ani, în urma descoperirii unor acţiuni toxice ale acestora.

Howard, J. S., Chem. Eng. News, **44**, nr. 42, oct. 1956, p. 100–120.

Adjuvanţi chimici ai alimentelor. II. Se face o amplă trecere în revistă a produselor chimice folosite ca arome, cum sînt glutamatul monosodic, inozinatul disodic şi guanilatul disodic, adjuvanţi dietetici cu un conţinut mic de calorii, de tipul zaharinei şi ciclamaţilor, substanţe acidulate, ca acizii citric, fosforic, fumaric, malic, adipic, succinic, vitamine din grupul B, precum şi vitaminele A, C, E, D_3, microelemente, aminoacizi, ca lizina, emulgatori, ca monostearatul propilenglicolului, stabilizatori, conservanţi de tipul acidului sorbic, a benzoatului de potasiu, etilenoxidului şi a antibioticelor, antioxidanţi de tipul butilhidroxianisolului butilhidroxitoluenului şi galatului de propil, agenţi pentru menţinerea continuă a umidităţii pîinii de tipul mono- şi digliceridelor, coloranţi etc.

Howard, J., Chem. Eng. News, **44**, nr. 43, oct. 1966, p. 108–128.

Rectificarea amestecului de produse de oxosinteză a aldehidei propilice

Mozjuhin, A. S., Serafimov, L. A., Mitropolskaia, V.A. şi Şmurak, M. D., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 10, oct. 1966, p. 5–9.

Sistematizarea schemelor tehnologice ale procesului de oxosinteză

Gankin, V. Iu., Rudkovskii, D. M. şi Trifel, A. G., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 10, oct. 1966, p. 12–14.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Studiul polimerizării acetilenei pe catalizator $TiCl_4$-Al $(i\text{-}C_4H_9)_3$. S-a cercetat polimerizarea acetilenei pe catalizator $TiCl_4$-Al $(i\text{-}C_4H_9)_3$ cu şi fără adaosuri donoare de electroni, la diferite rapoarte între componente, la temperaturi cuprinse între 60 şi −60°C. La un raport constant Al: Ti, scăderea temperaturii atrage după sine creşterea randamentului în polietilenă şi prelungirea duratei de viaţă a catalizatorului. La un raport Al: Ti mai mic decît cel optim, prezenţa adaosurilor donoare de electroni (trietilamină, dioxan) influenţează favorabil randamentul polimerului; la raport optim Al: Ti, efectul este invers. La temperaturi de −20 şi −60°C, la concentraţii de $TiCl_4$ de 36 mmol/l, conversia acetilenei este 100%.

Noskova, N. F., Rostomian, I. M., Grigorian, V. C. şi Ciuhadjan, G. A., Vîsokomolekul Soedin, **8**, nr. 9, sept. 1966, p. 1524–1 528.

Copolimerizarea viniltrimetilsilanului cu stiren în prezenţa butillitiului. Viniltrimetilsilanul (obţinut din viniltriclorsilan şi bromură de metilmagneziu) copolimerizează cu stirenul în heptan, în atmosferă de argon, la 12–26°C, în prezenţa butillitiului; se obţin randamente pînă la 100% în polimer cu 1–14% siliciu, corespunzînd unei fracţii molare în copolimer de 0,05–0,5. Constantele de activitate pentru acest proces anionic sînt 5,7 ± 0,03 pentru stiren şi 0,06 ± 0,01 pentru viniltrimetilsilan, în condiţii radicalice ele fiind 26 pentru stiren şi 0 pentru viniltrimetilsilan.

Filipova, V. G., Nametkin, N. S. şi Durgarian, S. G., Izv. Akad. Nauk., Ser. Him., nr. 10, oct. 1966. p. 1 727–1 731.

Sinteza şi polimerizarea vinilsulfonatului de alil. Prin reacţia clorurii de 2-cloretan-1-sulfonil cu alcool alilic în prezenţa piridinei în diclormetan, la 0°C, se obţine cu randament de 35% vinilsulfonatul de alil ($CH_2{=}CH{-}SO_2OCH_2CH{=}CH_2$, p.f. = 60–62°C/0,2 mm Hg). Substanţa polimerizează în benzen la 45°C în prezenţă de azobisizobutironitril, cu randament de 45–75%, obţinîndu-se polimeri cu punct de înmuiere 180–230°C. Polimerii conţin heterocicluri de sulfonă.

Goethals, E. J., J. Polymer Sci. B, **4**, nr. 10, oct. 1956, p. 691–694.

Schimbători de ioni conţinînd fosfor în grupele lor funcţionale. Obţinerea şi proprietăţile schimbătorilor de ioni cu grupe α-hidroxifosforice. S-au sintetizat trei tipuri noi de cationiţi conţinînd grupa funcţională $OH{-}C{-}PO(OH)_2$ şi în alte poziţii grupe −OH sau −COOH. S-au determinat capacităţile de schimb şi selectivitatea noilor cationiţi, care s-au dovedit indicaţi în special pentru separarea uraniului de elementele alcalino-pămîntoase şi de pămînturi rare. Se indică metodele de sinteză.

Marhol, M. şi Chemeliček, J., Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 10, oct. 1966, p. 3 881–3 889.

Cristalizarea şi structura poliformaldehidei

Rybnikář, F., Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 10, oct. 1966, p. 4 080–4 094.

Polimeri sintetici optic activi

Topcieva, I. N., Usp. Him., **35**, nr. 10, oct. 1956, p. 1 788–1 818.

MEDICAMENTE

Prepararea unor acizi nicotinici şi nicotinamide 4-substituite. Analogi ai dinucleotidei adeninnicotianmidei, în care poziţia 4 a inelului piridinic este substituită, fiind inhibitori potenţiali ai proceselor glicolitice din celulele canceroase, este de aşteptat ca administrarea de derivaţi 4-substituiţi ai acidului nicotinic să aibă astfel de efecte « in vivo ». Se descrie prepararea derivaţilor acidului nicotinic şi nicotinamidei 4-hidroxi-, 4-metoxi-, 4-etoxi-, 4-butoxi-, 4-(2-hidroxietiltio-)-, 4-S-cisteinil-, 4-amino-, 4-anilino-, 4-benzilamino-substituiţi, precum şi a acidului 4 (2-brometiltio)nicotinic şi a 4-benziltionicotinamidei. Se prezintă un raport preliminar asupra activităţii lor biologice.

Ross, W.C.J., J. Chem. Soc., C, nr. 20, sept. 1966, p. 1 816–1 821.

Un nou tip din seria 4-aminochinolinei. Pentru a se putea stabili ce acţiune terapeutică ar rezulta din combinarea prezenţei unui inel piperazinic şi a unei componente aromatice într-o moleculă de 4-aminochinolină, s-au sintetizat derivaţi ai 7-clor-4-[4-(1-subst.-4-piperazil)-fenil-amino] chinolinei, a căror comportare chemoterapeutică faţă de diferite specii de *Plasmodium* a fost cercetată. S-a constatat că mecanismul de acţiune a acestor noi preparate nu prezintă diferenţe faţă de cel al Resochinului.

Loewe, H., Mieth, H. şi Urbanietz, J., Arzneimittel-Forsch. **16**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 306–1 310.

Lămurirea structurii produsului secundar de amidare a acidului nicotinic [2-(3′-piridil)-1,3,8-triazanaftalinei]. În amida acidului nicotinic obţinută prin amidarea directă a acidului nicotinic, s-a observat prezenţa unei mici cantităţi (circa 1%) de impuritate. Substanţa respectivă a fost izolată şi cercetată; formula ei moleculară este $C_{12}H_8N_4$.

Din comportarea substanţei şi interpretarea spectrelor IR şi UV s-a stabilit că molecula are scheletul de tetraaza- (2-fenilnaftalină). Poziţia atomilor de azot a fost stabilită cu ajutorul unor reacţii speciale (hidroliză acidă) cît şi prin cercetarea proprietăţilor fizice ale produselor de reacţie. Noua substanţă izolată are acţiune iritantă asupra centrilor respiratori.

Bayer, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung, **48/4**, 1966, p. 353–363.

Constituția și acțiunea unor combinații biologic-active. Principii comune de structură în medicamente

Perkow, W., Arzneimittel-Forsch., **16**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 287–1 297.

Structura fotodimerului vitaminei A

Moussero-nCanet, M., Mani, J.-Cl. și Lerner, D., Bull. Soc. Chim. France, nr. 9, sept. 1966, p. 3 043–3 044.

Sinteza tocoferaminelor și a derivaților lor *N*-alchilici și activitatea lor biologică asemănătoare cu a vitaminei E

Schwieter, U., Tamm, R., Weiser, H. și Wiss, O. Helv. Chim. Acta, **49**, nr. 7, 31 oct. 1966, p. 2 297–2 303.

COLORANȚI

Vopsirea în fază de vapori a unor fibre de polimeri sintetici. Izotermele de absorbție la temperaturi înalte (100–210°C) ale unor vapori de coloranți dispersi pe filme de acetat secundar de celuloză sînt liniare. Concentrațiile vaporilor de colorant se calculează prin metoda de efuzie Knudsen modificată, stabilindu-se și gradul de asociere (1,6–4,7) al vaporilor. Se descrie adsorbția coloranților pe fibre poliesterice. Vopsirea în fază de vapori a terilenei și a altor fibre de polimeri sintetici este posibilă chiar la presiune atmosferică, obținîndu-se niveluri egale dacă nu are loc descompunerea colorantului de temperaturile înalte necesare.

Jones, F. și Kraska, J., J. Soc. Dyers Colourists, **82**, nr. 9, sept. 1966, p. 333–338.

Cercetări asupra compușilor aminoantrachinonici. IV. Fotochimia unor derivați simpli în soluție și pe filme de polimeri

Egerton, G. S., Gleadle J. M. și Roach, A. G., J. Soc., Dyers. Colourists, **82**, nr. 10, oct. 1966, p. 369–373.

Proprietățile fotochimice ale soluțiilor de coloranți bazici

Karsunovski, G. A., J. Fiz. Him., **40**, nr. 10, oct. 1966, p. 2 589–2 592.

COROZIUNE ȘI PROTECȚIE ANTICOROSIVĂ

Cercetări asupra influenței hidrogenului sulfurat și a bioxidului de sulf asupra coroziunii oțelurilor inoxidabile cu crom-nichel în soluții sulfurice de sulfat de sodiu. S-a studiat, cu ajutorul curbelor densitate de curent — potențial și pe baza pierderilor de greutate, influența hidrogenului sulfurat și a bioxidului de sulf asupra coroziunii oțelului Cr/Ni 18/8 și a oțelului Cr/Ni/Mo/Cu 18/8/2/2,8 într-o soluție care conținea 145 g Na_2SO_4 + 100 g H_2SO_4/kg soluție. Rezultatele măsurătorilor au arătat că prezența H_2S și SO_2 deplasează potențialul de repaus spre valori mai mici, crescînd viteza de coroziune. Se poate considera că prezența celor două gaze are un efect catalitic de favorizare a coroziunii.

Herbsleb, G. și Schwenk, W., Werkstoffe Korrosion, **17**, nr. 9, sept. 1966, p. 745–750.

Influențele structurale ale acizilor arilstearici ca combinație de inhibitori de oxidare și de rugină. A fost studiată influența configurației moleculare a unor acizi hidroxiarilstearici asupra comportării combinate de inhibitori de oxidare și de rugină.

S-a constatat că adăugarea unor grupe alchil în ciclul acidului *p*-hidroxifenilstearic, în poziția orto sau para față de catenă, are o slabă influență; adăugarea în acidul *o*-hidroxifenilstearic a unor substituenți alchilici sau a încă unei grupe hidroxil crește eficiența de antioxidant al compusului, dar poate micșora protecția contra ruginii. Aceste tendințe opuse sînt minimalizate cînd se folosesc săpunuri de metale alcalino-pămîntoase. Din datele obținute rezultă că cea mai eficientă combinație de antioxidant și de prevenire a ruginii o manifestă acidul 9,12-bis (4-hidroxifenil) stearic.

Snead, J. L., Messina, J. și Gisser, H., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **5**, nr. 3, sept. 1966, p. 222–225.

Influența regimului de decapare asupra procesului de emailare cu un singur strat al oțelului. Înainte de emailare fără grund se recomandă să se facă decaparea oțelului cu soluție 10% H_2SO_4 cu adaos din oricare din următoarele substanțe: 0,5–0,7% $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_3$, H_2O_2, KNO_3 pînă la 0,6% sau ozonificarea soluției la temperatura camerei timp de 10–20 min. Durata decapării a fost de 5–10 min, iar temperatura soluției 70–72°C. După spălarea și neutralizarea metanului este necesară cufundarea într-o soluție cu compoziția (în g/l): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 25; H_3BO^3 1,8, temperatura 60–65°C, durata 5 min. Adăugarea de oxidanți la soluția de decapare asigură o rezistență mecanică superioară învelișului de email pe oțel și o stabilitate a acțiunii băii de decapare. Cele mai bune rezultate se obțin în cazul ozonizării prealabile a băii.

Litvinova, E. I. și Ivanova, V. A., J. Prikl. Him., **39**, nr. 10, oct. 1966, p. 2 273–2 276.

Noi cunoștințe asupra protecției contra coroziunii cu ajutorul metalizării prin stropire în uzine chimice. Pentru a se explica comportarea diferită a acoperirilor prin metalizare prin stropire, s-a studiat comportarea la coroziune în atmosferă industrială a unor probe de oțel nealiat metalizate prin stropire, (cu Zn, Zn + Al, Al), fără și cu vopsire.

La metalizări directe fără vopsire, esențial pentru capacitatea de funcționare a stratului metalic pare să fie comportarea la coroziune a însuși metalului protector. Dacă straturile poroase de metal stropit sînt sigilate și deci apărate de acțiunea agenților atmosferici agresivi, atunci pentru capacitatea de funcționare a straturilor este esențială comportarea electrochimică și la zinc, formarea unor săruri bazice care neutralizează stimulatorii acizi de coroziune (HCl, H_2SO_4, H_2CO_3).

Taschow, H. J. și Lörzer, C., Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 10, oct. 1966, p. 618–723.

Influența adaosurilor unor soluții concentrate de săruri neutre asupra coroziunii metalelor

Schwabe, K. și Voigt, C., J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 9, sept. 1966, p. 886–891.

Dihidratul formiatului de zinc ca produs de coroziune a zincului în contact cu rășini formaldehidice

Grauer, G., Werkstoffe Korrosion, **17**, nr. 9, sept. 1966, p. 766.

LACURI ȘI VOPSELE

Influența tratamentului de suprafață a pigmenților de bioxid de titan asupra comportării lor la aglomerare. Comportarea la aglomerare este unul dintre criteriile de evaluare a pigmenților. Această proprietate nu este determinată numai de pigment, ci este caracteristică pentru sistemul pigment și mediu înconjurător. Repartiția unui pigment în diferite medii este însă diferită. Unul dintre factorii care influențează în acest sens este tratamentul de suprafață al pigmenților.

A fost urmărită influențarea comportării la aglomerare a pigmenților de bioxid de titan prin tratarea acestor pigmenți cu substanțe superficial active. S-a constatat că, funcție de mediu, trietanolamina, uleiul de silicon sau cantități variabile de Al_2O_3 și SiO_2 pot îmbunătăți sau înrăutăți gradul de dispersie a pigmentului.

De asemenea a fost urmărită comportarea la aglomerare a unor pigmenți de bioxid de titan funcție de un tratament ulterior de natură anorganică. Astfel a fost studiată comportarea în soluții de liant, în apă și în *i*-propanol. Au fost determinate domeniile de stabilitate a suspensiilor de pigmenți în apă (în unele cazuri și în alcool *i*-propilic) și flocularea alternativă și prin adaos de electrolit; de asemenea au fost efectuate încercări de transport în cîmp electric.

Rechman, H., Farbe Lark, **72**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 063–1 072.

Vopsele pentru metale din dispersii de materiale plastice nereticulabile. A fost cercetată aplicabilitatea vopselelor din suspensii de materiale plastice nereticulabile pe fier și pe materiale nemetalice.

La fier trebuie să se evite să fie atacat în timpul uscării vopselii, ceea ce se poate realiza chiar cu ajutorul dispersiei; în acest caz nu mai este necesară adăugarea de pigmenți activi pentru anticoroziune. Rezultatele obținute la încercările de laborator au fost confirmate în practică.

La metalele neferoase, care sînt mult mai rezistente la coroziune, vopsirea cu dispersii de materiale plastice nereticulabile este mai eficace; în special în ceea ce privește aderența, ea dă rezultate excelente.

Disselhoff, H., Farbe Lack, **72**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 086–1 091.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Hidroliza alcalină a trimetafosfatului de sodiu în soluții concentrate și rolul ei în formarea detergenților. Au fost determinate viteza și mecanismul de conversie

a trimetafosfatului de sodiu la tripolifosfat, în soluții alcaline de diferite concentrații în hidroxid și la diferite concentrații de solide (nevolatile la 110°C). Pentru suspensii de detergenți cu pînă la 60% solide, constantele de viteză sînt în esență aceleași ca valorile estimate, ceea ce înseamnă că conversia are loc în faza apoasă. În condiții adecvate, conversia trimetafosfatului la tripolifosfat este foarte rapidă și practic completă. Faptul că, datorită căldurii reacției de hidroliză alcaline, puternic exoterme, o cantitate de apă este evaporată din suspensie, iar o altă cantitate mare de apă este imobilizată prin formarea hexahidratului $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$, permite conversia directă a unei suspensii pompabile de detergent într-un detergent solid cu densitate relativ mică. Aceasta dovedește că trimetafosfatul de sodiu poate fi folosit avantajos ca sursă de tripolifosfat în industria de detergenți.

Shen, C. Y., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **5**, nr. 3, sept. 1966, p. 272–276.

Fabricarea și utilizarea α-olefinsulfonaților. Se prezintă noile posibilități de obținere a α-olefinelor liniare cu număr definit de atomi de carbon (cracarea termică a hidrocarburilor $C_{10}-C_{20}$, dimerizarea olefinelor C_5-C_8 pe catalizatori oxidici, extracția de uree, purificarea cu SiO_2 etc.). Aceste olefine pot fi sulfonate direct cu SO_3 dioxan la 50°C sau în dizolvanți ($SO_2.PCl_3$, $POCl_3$ etc.), cu SO_3 gazos și olefină fin dispersată sub 150°C. Produsele de sulfonare se supun hidrolizei în mediu apos la *p*H sub 3. Se prezintă proprietățile de spumare a alchensulfonaților, compozițiile optime și biodegradabilitatea.

Manneck, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **92**, nr. 20, sept. 1966, p. 642–644.

Încercări de adsorbție efectuate asupra unor noi detergenți. S-au efectuat determinări asupra unei serii de opt detergenți anionici noi în vederea stabilirii degradabilității lor în instalațiile de purificare. Încercările au dovedit că diferiți detergenți pot fi adsorbiți atît de materiale inerte (cărbune activ, silice, alumină, hidroxid de aluminiu), cît și de bacterii (*Escherichia coli*, *Sarcina spec.*, *Bacillus subtilis*, *Aerobacter aerogens*, *Streptococcus aureus*, *Pseudomanas fluorescens*), constatîndu-se că bacteriile gram-pozitive au proprietăți adsorbante mai accentuate decît cele negative. S-au stabilit caracteristicile cantitative ale adsorbției, care sînt de mare importanță pentru reducerea conținutului de detergenți în sistemele de purificare a apelor reziduale.

Hartmann, L. și Mosebach, H., Tenside, **3**, nr. 10, oct. 1966, p. 349–354.

Agenți optici de albire

Hadert, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **92**, nr. 20, sept. 1966, p. 653–655

MATERIALE PLASTICE ȘI FIBRE SINTETICE

Lipirea policlorurii de vinil. Se descriu cercetările privind lipirea cap la cap a două plăci de policlorură de vinil cu și fără plăcuțe de întărire, precum și lipirea unor plăci de policlorură de vinil pe plăci de oțel cu ajutorul unui adeziv ce se întărește la rece, pe bază de polimer vinilic.

După ce se descriu condițiile optime de lucru, se examinează influența temperaturii asupra rezistenței lipiturii.

Pe baza rezultatelor obținute se deduce că în cazul utilizării unui adeziv alcătuit din două componente vinilice în locul adezivilor uzual utilizați în prezent pentru lipirea policlorurii de vinil, se pot realiza progrese importante în prelucrarea și în aplicațiile policlorurii de vinil.

Eilers, J. H., Kunstoffe, **56**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 785–792.

Stabilizarea fibrelor de alcooli polivinilici. După cum s-a constatat în urma unor cercetări, compușii organici de fosfor sînt stabilizatori eficienți pentru alcoolii polivinilici. Acești stabilizatori au o acțiune de inhibitori asupra procesului de deshidratare a alcoolilor polivinilici și asupra procesului de termooxidare. S-a constatat că materialul obținut din polimer stabilizat poate fi supus într-o măsură mai mare laminării, la o temperatură mai ridicată, obținîndu-se fibre mai solide în raport cu polimerul nestabilizat.

Tokareva, A. G., Jandareva, Z. A. și Mihailov, N. V., Him. Volokna, nr. 5, 1966, p. 12–15.

Folosirea fenomenului de luminiscența la albirea optică a fibrelor chimice. Albirea optică a fibrelor constă în acțiunea unor raze asupra unor substanțe de albire aplicate pe fibrele și pe materialul semialbit supus tratării. Acest procedeu de albire este de natură pur fizică. Fibrele albite prin metoda optică nu pierd rezistența lor și sînt mai stabile la lumină după albire, întrucît preparatele utilizate pentru albirea optică reflectă o mare parte din razele de lumină adsorbite care distrug fibrele. Preparatele pentru albirea optică, cum sînt cele pentru fibrele de viscoză (riluks-BS, optinol-X, alb-K), sînt pulberi sau lichide de culoare slab-gălbuie care, sub formă de soluții alcaline, se introduc în viscoză sau se aplică pe fibre.

Makarova, T. P., Darvina, V. V. și Kolodner, D. I., Him. Volokna, nr. 5, 1966, p. 35–38.

Polimerizarea și copolimerizarea radiochimică a metacrilatului de metil în stare sticloasă

Chapiro, A. și Nakashio, S., J. Chim. Phys., **63**, nr. 7–8, iul.—aug. 1966, p. 1 031–1 036.

Combinațiile de adiție ale poliesterilor cu uree

Mayer, R. , Bull. Soc. Chim. France, nr. 9, sept. 1966, p. 2 998–3 008.

CHIMIE ANALITICĂ

Gelul de silice ca absorbant în cromatografia în fază gazoasă și lichidă. Prin tratare hidrotermică au fost obținute geluri de silice macroporoase cu suprafață specifică de la 16 la 0,5 m^2/g. Cu acestea au fost efectuate: dehidrooxilarea și modificarea prin inoculare a grupelor trimetilsililice, dimetilsililice și butoxilice. Capacitatea de adsorbție cea mai redusă față de moleculele de dimensiuni reduse o au gelurile de silice, chimic modificate, cu suprafața specifică cea mai redusă. Gelurile de silice adsorbante și inerte obținute sînt aplicabile ca adsorbanți pentru fazele lichide fixe în cromatografia în fază gazoasă și lichidă. Cea mai bună separare a amestecurilor de vapori (hidrocarburi, alcooli) a fost obținută în cazul utilizării ca adsorbant a gelului de silice intens dehidroxilat, cu suprafață specifică de 5–6 m^2/g, care nu este inferior produsului celite-545, unul dintre cei mai buni adsorbanți cunoscuți.

Borisenko, I. V., Brîzgalova, N. I., Gavrilova, T. B. și Kiselev, A. V., Neftehimiia, **6**, nr. 5, sept.-oct. 1966, p. 776–783.

Urmărirea reacției de aromatizare catalitică prin cromatografia de gaze. Se descrie un microreactor care se atașează la intrarea în coloana de separare cromatografică. Sistemul permite varierea timpului de contact al reactantului cu catalizatorul și analiza ulterioară a produselor de reacție. Se studiază reacția de aromatizare a unor compuși aliciclici (ciclohexan, ciclohexenă, metilciclohexan, decalină, tetralină, ciclohexanol, 2- și 3-metilciclohexanonă, ciclohexilamină) și heterociclici (*N*-metilpirolidona, piperidina, *N*-metilpiperidina, *N*-etilpiperidina, piperazina), utilizînd un catalizator de platină pe suport de alumină.

Nigam, I. C., J. Chromatogr. **24**, nr. 1, sept. 1966, p. 188–192.

Analiza tri-*n*-butilfosfatului prin cromatografia de gaze. Metoda permite determinarea printr-o singură analiză a mono- și di-*n*-butilfosfaților, a alcoolului butilic și a apei, care apar ca impurități în tri-*n*-butilfosfat. Se indică caracteristicile coloanei și condițiile de aplicare. Separarea este realizată în regim programat de temperatură.

Apelblat, A. și Hornik, A., J. Chromatogr., **24**, nr. 1, sept. 1966, p. 175–179.

Cromatograf simplu pentru analiza amestecului de aer, clor și acid clorhidric. Se dă schema unui cromatograf de gaze care poate analiza amestecul de aer, clor și acid clorhidric. Metoda are drept scop obținerea de date rapide și precise pentru măsurători cinetice. Se studiază influența naturii fazei staționare asupra cozilor de eluție. Se ia în discuție eventualitatea coroziunii. Se inidică calibrarea instrumentului și precizia.

Ruthven, D. M. și Kenney, C. N., Analyst, **91**, nr. 1 086, sept. 1966, p. 547–610.

Determinarea polarografică rapidă a seleniului din plante. Toxicitatea foarte ridicată a seleniului chiar în cazul prezenței acestuia de ordinul p.p.m., în plante, a impus punerea la punct a unei metode rapide pentru dozarea seleniului din plante (metoda este aplicabilă și pentru alte materiale). Determinarea polarografică a seleniului tetravalent se realizează în condiții optime folosind drept electrolit o soluție

de brom în acid bromhidric (0,9 cm^3 brom + 72 cm^3 acid bromhidric 40% diluate în 200 cm^3 apă), bromul fiind îndepărtat apoi prin barbotare cu azot.

Maximul caracteristic pentru seleniu se obține la circa −0,35 V.

Nangniot, P., J. Electroanal. Chem., **12**, nr. 3, sept. 1966, p. 187–193.

Determinarea prin polarografie pulsatorie și fluorimetrie a sulfului în Ga, In, InP, InAs și As_2O_3. Răspîndirea mare a sulfului, precum și caracterul de donor al acestuia au dus la necesitatea punerii la punct a unei metode de înaltă precizie pentru dozarea impurităților de sulf în compușii de tipul $A^{III}B^{V}$. Metoda permite determinarea unor cantități pînă la $n.10^{-6}$% S în probele dizolvate într-un amestec de acid clorhidric, acid iodhidric și hipofosfit de sodiu. În soluția rezultată, sulful se determină prin polarografie pulsatorie, folosind drept fond o soluție de KOH 0,6n + $NH_2OH \cdot HCl$ 0,16n.

Titrarea fluorimetrică se efectuează cu tetramercuracetat-fluoresceină în soluții alcaline.

Diferența dintre rezultatele celor două determinări este statistic neglijabilă.

Vladimirova, V. M., Kaplan, B. I., Kucimistaia, G. I. Razumova, L. S. și Șiriaeva, O. A., Zavodsk. Labor., **32**, nr. 9, sept. 1966, p. 1 045–1 050.

Detectarea trihidratului de alumină nereacționat în catalizatori de silice-alumină. În catalizatorii de silice-alumină, preparați pe cale de sinteză, componenta activă este considerată grupa Al–O–Si cu H^+ asociat; aluminiul care nu reacționează cu hidrogelul de silice, respectiv cu o grupă silanol, nu formează o specie catalitic activă.

Cu ajutorul analizei termodiferențiale și a analizei termogravimetrice au fost cercetate probe de catalizator de silice-alumină, proaspăt sintetizate. Aceste metode s-au dovedit adecvate pentru detectarea prezenței aluminiului nereacționat cu grupe silanol, din catalizator.

Say, G. R. și Rase, H. F., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **5**, nr. 3, sept. 1966, p. 250–252.

Metode termoanalitice în analiza grăsimilor. Analiza termogravimetrică derivativă a monogliceridelor cu separare de apă și de acroleină permite dozarea lor în grăsimi. Pe aceeași cale se poate doza apa în grăsimi. Analiza termogravimetrică diferențială și examinarea curbelor obținute servesc la analiza amestecurilor. Se prezintă tehnica de lucru și exemple.

Lorant, B., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **92**, nr. 19, sept. 1966, p. 617–621.

Asupra aplicării diferitelor metode pentru determinarea de P_2O_5 în îngrășăminte fosfatice. Au fost cercetate critic nouă metode diferite (gravimetrice, titrimetrice și colorimetrice) pentru determinarea conținutului de P_2O_5 în fosfați bruți și îngrășăminte fosfatice; exactitatea și valabilitatea rezultatelor de analiză au fost verificate cu metode statistice. De asemenea a fost cercetată și influențarea rezultatelor de prezență a unor ioni străini (Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SiO_4^{2-}, F^-).

Weiser, H. și Riedel, V., Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 9, sept. 1966, p. 561–564.

Metodă colorimetrică pentru estimarea dieldrinului în lînă. Dieldrinul din lînă se poate extrage cantitativ cu un amestec metanol-benzen în aparatul soxhlet, după care se efectuează o separare cromatografică pe coloană de alumină. După eluare cu ciclohexan-eter, dieldrinul se dozează prin reacția cu difenilamină și clorură de zinc la 205°C cînd formează un complex colorat albastru, care se dizolvă apoi în acid acetic glacial conținînd 10% anhidridă acetică și se dozează cantitativ spectrofotometric la 650 mμ. Alți agenți (Mitin FF, Eulan CN, DDT etc.) nu interferează; coloranții sînt separați la cromatografie.

Farrar, J. E. și Lees, K., J. Soc. Dyer Colourists, **82**, nr. 10, oct. 1966, p. 379–382.

Determinarea radiochimică a sulfului labil în soluri

Racinski, V. V. și Panak, H., Agrohimiia, nr. 9, sept. 1966, p. 119–122.

Analiza termodiferențială a sistemului azotat de amoniu-azotat de calciu

Novak, M. și Monchova, H., Chem. Prumysl, **16/41**, nr. 9, sept. 1966, p. 522–525.

Determinarea complexometrică a antimoniului

Iurist, I. M., Zavodsk. Lab., **32**, nr. 9, sept. 1966, p. 1 050–1 051.

Automatizarea și analitica în industria chimică

Kienitz, H. și Kaiser, R., Z.Anal. Chem., **222**, nr. 2, 13 oct. 1966, p. 119–127.

Informații economice

Costul cercetărilor în Italia în anul 1966 este estimat la 42 mil. dolari de către Consiliul național de cercetări din Italia. Temele cele mai importante atacate în anul trecut sînt următoarele:

— alimentarea cu apă în special prin procedee de desalinare;

— industrializarea construcțiilor;

— mecanizarea operațiilor în agricultură și creșterea animalelor;

— descoperirea de noi resurse din apa mării și de pe fundul mării;

— utilizarea surselor de energie indigenă.

★

În vederea reducerii cheltuielilor de transport la soda caustică solidă, pentru marii consumatori, în S.U.A. s-a preconizat livrarea acesteia sub forma unui produs pulverulent, care se poate transporta în vrac, renunțîndu-se astfel la utilizarea butoaielor. Costul sodei încărcate în containere de 100 m^3 revine cu 100 $/t mai redus decît în butoaie. Noua metodă prezintă avantajul unei manipulări mai rapide, al unei economii de spațiu la depozitare și al unei reduceri a pierderilor de degradare. Pentru condiționarea sodei sub formă pulverulentă, la uzinele producătoare aceasta este supusă măcinării și sitării în atmosferă absolut uscată. La beneficiar, din containere soda este transportată pneumatic într-un siloz de depozitare. Se afirmă că investițiile necesare amenajării instalațiilor corespunzătoare la beneficiari se amortizează într-un an.

★

Asigurarea de materii prime pentru producția de olefine din S.U.A. ridică o serie de probleme de ordin economic și tehnic. În anul 1964 s-au consumat în S.U.A. pentru chimizare 4,5 mil. t etilenă și se prevede că pînă în anul 1970 consumul va spori cu circa 50%. De altfel se constată că la nivelul anului 1967 capacitatea de producție totală de etilenă va atinge în S.U.A. 7 mil. t, ca urmare a noilor instalații în curs de realizare. În ultimul timp, asemenea extruderi au pus, cu tot mai multă acuitate, problema alegerii celei mai ieftine surse de olefine. Trebuie menționat faptul că în S.U.A. în prezent 55% din cantitatea de etilenă produsă pleacă de la etan, 31% pleacă de la propan și restul de 19% de la gazele de cracare a fracțiunilor grele.

Ținînd seama de creșterea continuă a consumului de propilenă și de faptul că prin cracarea propanului se obține 0,3—0,4 t propilenă la o tonă de etilenă, în ipoteza ridicării prețului propilenei la o valoare corespunzătoare utilizării ei comparabile cu etilena, propanul devine sursa cea mai ieftină de obținere a olefinelor.

În această situație apare probabilă modificarea condițiilor de fracționare a gazelor naturale în sensul că, în timp ce în prezent în-

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA 1883

treaga cantitate de etan se separă pentru chimizare, iar propanul este valorificat drept combustibil, în viitor cantitatea de propan se va reduce din compoziția gazelor combustibile, în favoarea etanului.
Probleme similare apar și în procedeele de piroliză a benzinelor ușoare în care, în afara etilenei și a propilenei, rezultă butene, butadienă, benzen și alte hidrocarburi aromatice. Și în acest caz asigurarea unor consumatori mari de propilenă la prețuri avantajoase poate să ducă la alegerea celei mai raționale materii prime pentru olefine.

★

În India, la Cochin, se construiește o instalație de gaz de sinteză pentru fabricarea a 200 000 t/an amoniac care va fi transformat într-o instalație alăturată în uree la un nivel de producție de 350 000 t/an. Ca materie primă pentru industria de azot vor fi folosite fracțiuni petroliere transformate în gaz de sinteză prin reformare cu vapori prin procedeul I.C.I. Materia primă va fi asigurată de o rafinărie amplasată pe aceeași platformă industrială.

★

Pentru perioada 1966—1970, în S.U.A. se prevede o scădere a producției de cauciuc butadienstirenic de la 1,6 la 1,5 mil. t/an, ca urmare a concurenței pe care o fac noile cauciucuri stereospecifice, ca produsul polibutadienic și polimerul etilen-propilenic. În alte țări însă, în care instalațiile de cauciuc butadienstirenic sînt de dată mai recentă, se prevede o creștere a producției pînă în anul 1970. Pe plan mondial se apreciază că pentru acest cauciuc consumul va crește de la 2 la 2,3 mil. t din anul 1965 în anul 1970.
Pentru policlorura de vinil, pe baza unor studii recente se apreciază că producția mondială va crește de la 2,24 mil. t în 1965 la aproape 6 mil. t în anul 1970.
În prezent se observă un ritm de dezvoltare mai rapid în țările din vestul Europei decît în S.U.A. pentru anumiți polimeri. Astfel, se apreciază că nivelul de producție din S.U.A. pentru polietilena de densitate joasă va fi atins în anul 1968 de aceste țări, în timp ce în anul 1955 S.U.A. dețineau 80% din producția mondială pentru acest produs, iar în anul 1965 45% din această producție. Aceeași tendință se observă și pentru polietilena de densitate înaltă. În ceea ce privește polipropilena, se apreciază că la nivelul anului 1966 consumul mondial va atinge 800 000 t. Dintre fibrele sintetice, cele poliesterice vor cunoaște în anii care urmează indicele cel mai mare de creștere. Producția mondială a acestor fibre a atins în anul 1965 460 000 t, marcînd o creștere de 36% în raport cu anul 1964. Pentru anul 1967 capacitatea de producție pe plan mondial se prevede a atinge 1 mil. t. Nylonul-66 se prevede a avea în viitorul apropiat indici mici de creștere a capacității de producție, ca urmare a înlocuirii acestuia în țesături cu fibre poliesterice în amestec cu bumbacul.

★

Pentru transportul etilenei din Anglia în Olanda, în cantități de ordinul a 100 000 t/an, s-a preconizat lichefierea acesteia și transportul ei în vapoare-cisternă la —103°C. Aceste vapoare sînt prevăzute cu instalații care să lichefieze în mod continuu, în timpul transportului, etilena ce se evaporă. În Olanda această etilenă este destinată în întregime fabricării de polietilenă după procedeul I.C.I. Organizarea transportării etilenei lichefiate a început la mijlocul anului 1966, urmînd ca în decurs de un an să se realizeze mijloacele de transport la capacitatea menționată.

★

La Salonic, în Grecia, în cadrul Complexului petrochimic în curs de construcție, anul trecut au fost puse în funcțiune o rafinărie cu o capacitate de prelucrare de 7 150 t și o uzină de amoniac cu o capacitate de producție de 105 000 t/an. Pînă la sfîrșitul anului trecut s-a prevăzut punerea în funcțiune a unor instalații pentru fabricarea de dizolvanți, a unei instalații de electroliză și a unor secții pentru obținerea de materii prime necesare fabricării clorurii de vinil.

★

În Turcia se prevede în al doilea plan cincinal — perioada 1968—1972 — construirea unui al doilea complex petrochimic în regiunea Asana. În cadrul primului complex petrochimic amplasat la Izmir, a cărui primă etapă a fost pusă în funcțiune, în prezent se construiesc instalațiile celei de-a doua etape, și anume o secție pentru fabricarea clorurii de vinil monomer, care se realizează prin procedeul I.C.I. cu ajutorul unor firme engleze, și o secție pentru fabricarea polimerului ce se realizează cu ajutorul unui grup de firme italiene și belgiene.

★

În Australia se construiește o nouă topitorie de aluminiu la Kurri Kurri, la 40 km distanță de Newcastle în regiunea carboniferă Greater Cessnock în Nouvelle-Galles de Sud.
Această uzină va avea o capacitate inițială de producție de 40 000 t aluminiu/an. Construcția necesită investiții de aproape 40 mil. dolari, cu 4,5 mil. dolari mai mult decît suma prevăzută inițial. Uzina va intra în funcțiune în anul 1969.

★

R. P. Polonă va importa din Anglia anvelope în valoare de 300 000 lire.

★

Șase societăți franceze s-au asociat pentru construirea unei noi unități de anhidridă ftalică, care va funcționa plecînd de ortoxilen și va fi destinată industriei materialelor plastice.
Această unitate, cu o capacitate inițială de 15 000 t/an, va fi construită în incinta uzinei franceze de substanțe colorante, la Villers-Saint-Paul (Oise) și va intra în funcțiune în cursul anului 1967.

★

Firme franceze vor construi la Arzew — Algeria o uzină de îngrășăminte cu azot. Capacitatea viitorului complex va fi de 1 000 t/zi amoniac, 400 t/zi uree și 400 t/zi azotat de amoniu.

★

Consiliul de cercetări din Alberta (S.U.A.) a inițiat un studiu privind reacția de îmbogățire cu azot a cărbunelui și a anumitor derivate, pentru a se obține pe această cale îngrășăminte cu azot. Cercetările fundamentale au urmărit stabilirea reacțiilor chimice ale acidului humic. Rezultatele obținute au permis continuarea cercetărilor în stația-pilot.
Procedeul de obținere a îngrășămîntului cuprinde următoarele faze:

1. Reacția prafului de cărbune cu conținut redus de bitum sau a lignitului cu un amestec de aer/amoniac la circa 300°C.
2. Oxidarea parțială a produsului obținută cu acid azotic.
3. Neutralizarea finală a materialului oxidat cu amoniac sau hidroxid de amoniu.

Produsul conține 20—22% azot, din care jumătate este imediat «disponibil» pentru plante, restul se absoarbe încet.
Probele au arătat că îngrășămintele obținute sînt comparabile cu sursele convenționale de azot (azotat de amoniu, uree).

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare ai industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România, Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFCĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM

30 de întreprinderi mari farmaceutice reprezintă, prin produsele lor care poartă o marcă de fabrică unitară, superioritatea industriei de medicamente din Republica Democrată Germană.

Vă rugăm să ne vizitați la Tîrgul de la Leipzig la

Messehaus — Dresdner Hof.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

WARENZEICHENVERBAND
PHARMAZEUTISCHER UND CHEMISCHER ERZEUGNISSE E.V.

„INDUSTRIALEXPORT"

BUHAREST — ROMANIA

provide the construction of chemical factories and plants through Romanian specialised institutes and works by carrying out:

- research works
- designing works
- delivery of equipment
- technical assistance for the erection and commissioning of the plants and for the training of local operating personnel

INDUSTRIALEXPORT

STR. GABRIEL PÉRI NR. 2 BUCHAREST — ROMANIA

TELEPHONE; 116 TELEX; 214 CABLES; INDEXPORT

INDUSTRIALEXPORT

combinatul

DE
INGRASAMINTE
CHIMICE
TURNU
MAGURELE

Produce

UREE GRANULATĂ

Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%.

Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC cu concentrația 95,5—98,5%

ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K

Combinatul de îngrășăminte chimice-Turnu Măgurele va livra trei tipuri de îngrășăminte compuse granulate :

— Tipul I :
16—48—0 (16% N ; 48% P_2O_5 ; 0% K_2O)
— Tipul II :
23—23—0 (23% N ; 23% P_2O_5 ; 0% K_2O)
— Tipul III :
13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

Îngrășămintele compuse granulate se livrează în saci de hîrtie cu un conținut de 50 kg.

TURNU

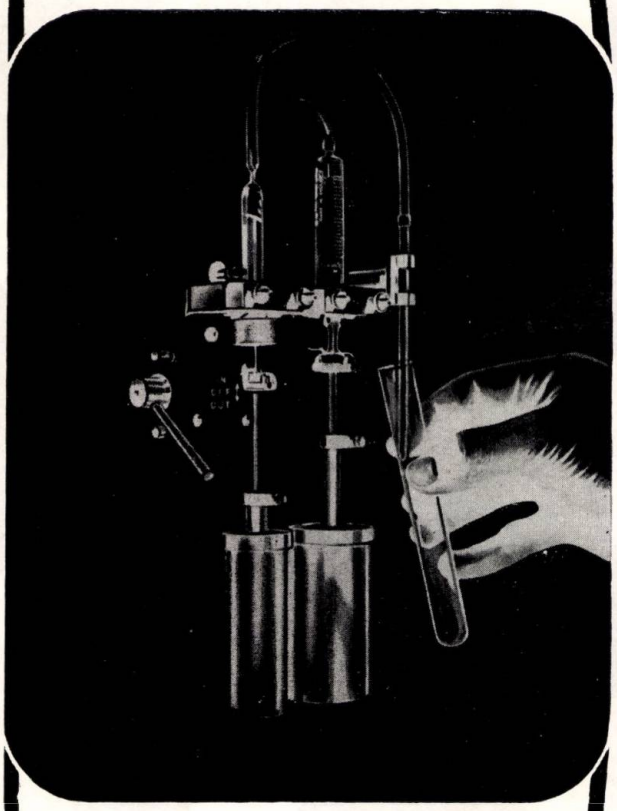
FLUOROSILICAT DE SODIU

Fluorosilicat de sodiu:
Calitatea I cu max. 98% Na_2SiF_6 și max. 0,5% umiditate.
Calitatea II cu max. 95% Na_2SiF_6 și max. 1% umiditate.

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE «TURNU»
ORAȘUL TURNU MĂGURELE
REG. BUCUREȘTI

GRIFFIN

Distribuirea automată și diluția probelor Griffin Diluspence



Un domeniu larg pentru prelucrarea, diluarea și dispersia precisă a probelor. Șapte unități diferite, inclusiv una specială pentru testele de oxi-hemoglobină și cianomethemoglobină.
Pentru detalii complete și literatură descriptivă scrieți la:

Modern Laboratory Equipment

GRIFFIN & GEORGE LTD

EALING ROAD WEMBLEY ENGLAND

N'oubliez pas de renouveler votre abonnement à cette revue pour 1967. Vous pouvez vous adresser à cet effet, soit directement à CÀRTIMEX — P.O.B. 134—135, Bucarest-Roumanie, soit à l'une des firmes suivantes, qui vous assureront une livraison prompte:

ALBANIE	— Ndermarja Shtetnore e Botimeve, Tirana
R. P. BULGARIE	— Raznoiznos 1, rue Tzar Assen — Sofia.
R. S. CZECHO-SLOVAQUIE	— Artia Ve Smeckach 30 — Praha I
R. P. D. COREENNE	— Chulphanmul — Phenian.
R. P. DE CHINE	— Waiwen Shudian, P.O.B. 88 — Peking
CUBA	— Cubartimpex, Calle Ermota 48 San Pedro — Habana.
R. D. ALLEMAGNE	— Deutscher Buch-Exp. u. Import, Leninstrasse 16, Leipzig 701.
R. P. MONGOLE	— Mongolgosknigotorg — Ulan Bator.
R. S. F. YOUGOSLAVIE	— Jugoslovenska Knjiga, Terazije 27 — Belgrad.
	— Forum, 1 Vojvode Misica — Novisad
	— Prosveta, Terazije 16/1 — Belgrad
R. P. POLOGNE	— Ruch, ul. Wilcza 46 — Warszawa.
R. P. HONGRIE	— Kultura, P.O.B. 149 — Budapest 62.
U.R.S.S.	— Mejdunarodnaia Kniga, Moscou — G — 200.
R. D. VIETNAM	— So Xunt Nhap Khap Sach Bao, Hai Ba Trung 32 — Hanoi.
ANGLETERRE	— Collet's Holdings Ltd. Denington Industrial Estate Wellingborough, Northants
AUTRICHE	— Globus Bichvertrieb Salzgries 16 — Wien XX
BELGIQUE	— Du Monde Entier 5, Place St. Jean — Bruxelles.
FRANCE	— Messageries de la Presse Parisienne 111 Rue Réaumur — Paris 2.
SUISSE	— Pinkus & Cie. Froschaugasse 7 — Zürich
FINLANDE	— Akateminen Kirjakauppa P.O.B. 128 — Helsinke.
ISRAEL	— Haiflepac Ltd. 11 Arlosoroff Street — Haifa
	— Lepac 15 Rambam Street — Tel Aviv,
ITALIE	— So. Co. Lib. Ri Export—Import Piazza Margana 33 — Roma
JAPON	— Nauka Ltd. 2 Kanda Zimbocho 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo
HOLLANDE	— Meulenhoff, Beulingstraat 2 — Amsterdam.
R. F. ALLEMAGNE	— Kubon & Sagner P.O.B. 68 — München 34.
	— W.E. Saarbach P.O.B. 1510 — 6, Köln.
NORVEGE	— Norsk Bogimport P.O.B. 3267 — Oslo.
PORTUGAL	— Libreria Buchholz, Lisabona — Avda. Liberdade.
ESPAGNE	— Libreria Herder, Calle de Balmos 26 — Barcelona.
SUEDE	— D.C. Fritze, Fredgatan 2 — Stockholm 16
U.S.A.	— Fam Book Service, 69 Fifth Avenue Suite 8 F — New York 10003 N.Y.
	— Continental Publications 111, South Mermanee Ave. St. Luis Missouri 63105.

Asistenţă tehnică. Proiectare. Livrare. Montaj. Punere în funcţiune. Deservirea beneficiarilor. Instalaţii complete. Procedee şi utilaje pentru industria chimică şi pentru prelucrarea materialelor plastice şi elastice. Utilaje complete pentru fabricile de zahăr.

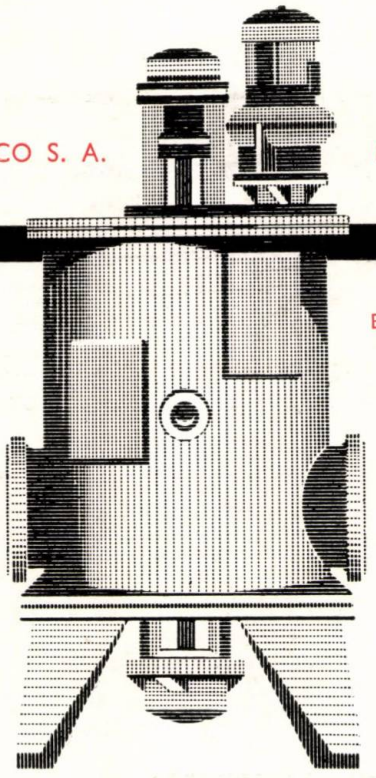
Oamenii noştri de ştiinţă, inginerii şi consultanţii tehnici vă aşteaptă la Expoziţia de primăvară din Leipzig de la 05.03—14.03.1967 la Expoziţia tehnică, hala 1. Maşini pentru prelucrarea materialelor plastice şi elastice găsiţi la Expoziţia tehnică, hala 17.

chemieanlagen-export-import GmbH

102 BERLIN, ROSENSTRASSE 15, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

BRASCO S. A.

Instalație mecanică, complet automată, pentru epurarea apei (filtru rapid)



BRASSERT — filtrare continuă, complet automată, **cu autoepurare,**

— construcție robustă, durată lungă de funcționare, cheltuieli reduse de exploatare

— spațiu redus de amplasare, instalație extrem de simplă

— adaptabil la calități diferite de apă brută datorită unor elemente de filtrare care se pot schimba ușor

— nu necesită nici dispozitive auxiliare, nici aparate suplimentare, nici un fel de manipulare

În diferite uzine există pînă la **100 filtre BRASSERT;** de zeci de ani activăm în acest domeniu și am realizat pînă în prezent peste 3 000 instalații de filtre rapide în industria siderurgică, în centrale electrice, în industria chimică, rafinării, fabrici de hîrtii etc.

BRASSERT

BRASCO S. A.

15, Rue des Voisins
Geneva (Elveția) ✦ Tel.: 25.83.60
Telegrame: BRASSERTCO

VĂ RUGĂM SĂ CEREȚI PROSPECTE DETALIATE
ȘI SĂ NE SPUNEȚI PROBLEMELE DUMNEAVOASTRĂ

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

Editate de:

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE, CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 22.22.20 în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie, Banca Națională a Republicii Socialiste România.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariție lunară)
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (șase apariții)

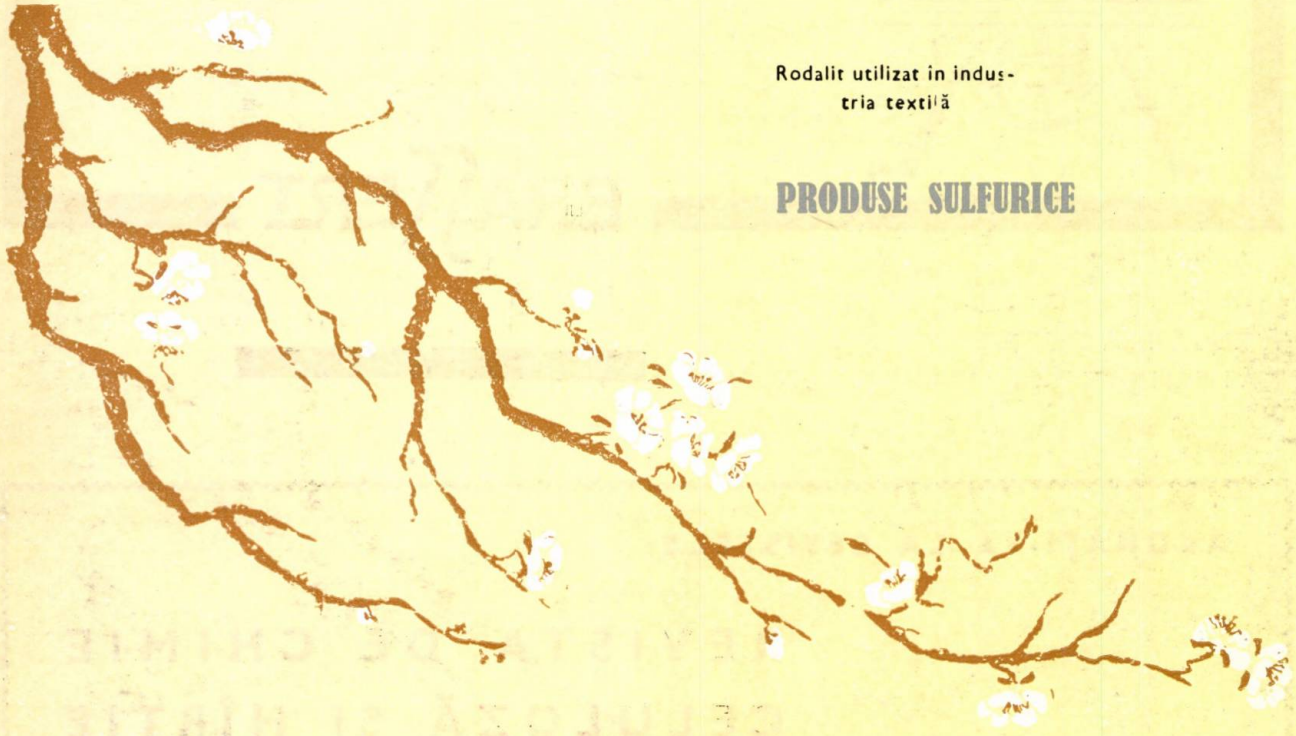
VALEA CĂLUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEȘTI

Acid sulfuric utilizat în industriile: îngrășămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă

Sulfat de sodiu anhidru utilizat în industria detergenților și a hîrtiei. Oleum 65% SO_3 utilizat în industria coloranților și în sinteze organice

Pirosulfit de potasiu utilizat în tehnica fotografică. Pirosulfit de sodiu utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranților

Bioxid de sulf lichid utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor



Rodalit utilizat în industria textilă

PRODUSE SULFURICE

PRODUSE FOSFATICE

Hexametafosfat de sodiu utilizat în industria petrolieră și alimentară

Tripolifosfat de sodiu utilizat în industria detergenților

Fosfat trisodic utilizat ca dedurizant al apei la cazanele de abur

Săruri de fosfatare:

Tip I (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea și tragerea țevilor la rece

Tip II (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea la cald a pieselor metalice ce urmează a fi ulterior vopsite

Tip III (pe bază de mangan) utilizat pentru fosfatarea pieselor metalice supuse la fricțiune

Fosfat disodic utilizat în industria detergenților

Fosfat monopotasic utilizat în industria farmaceutică

Săruri de topire utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor

Fosfat de diamoniu utilizat în fabricile de chibrituri

UZINA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC ȘI PRODUSE PETROCHIMICE
DIN ORAȘUL GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ

produce:

POLISTIREN în diverse sortimente
FENOL SINTETIC — via cumen
Calități: extra, a I-a și a II-a
ACETONĂ SINTETICĂ — via cumen
Calități — extra și a I-a

CAUCIUC SINTETIC în sortimentele:

— CAROM 1500 — cauciuc butadienstirenic
cu antioxidant care colorează la lumină.

— CAROM 1502 — cauciuc butadienstirenic
cu antioxidant rezistent la lumină.

— CAROM 1712 — cauciuc butadienstirenic
extins cu ulei.

COLOROM

CODLEA

1967 JUN 12

Colorom

CODLEA

COLORANȚI LACROCEL

E 1446

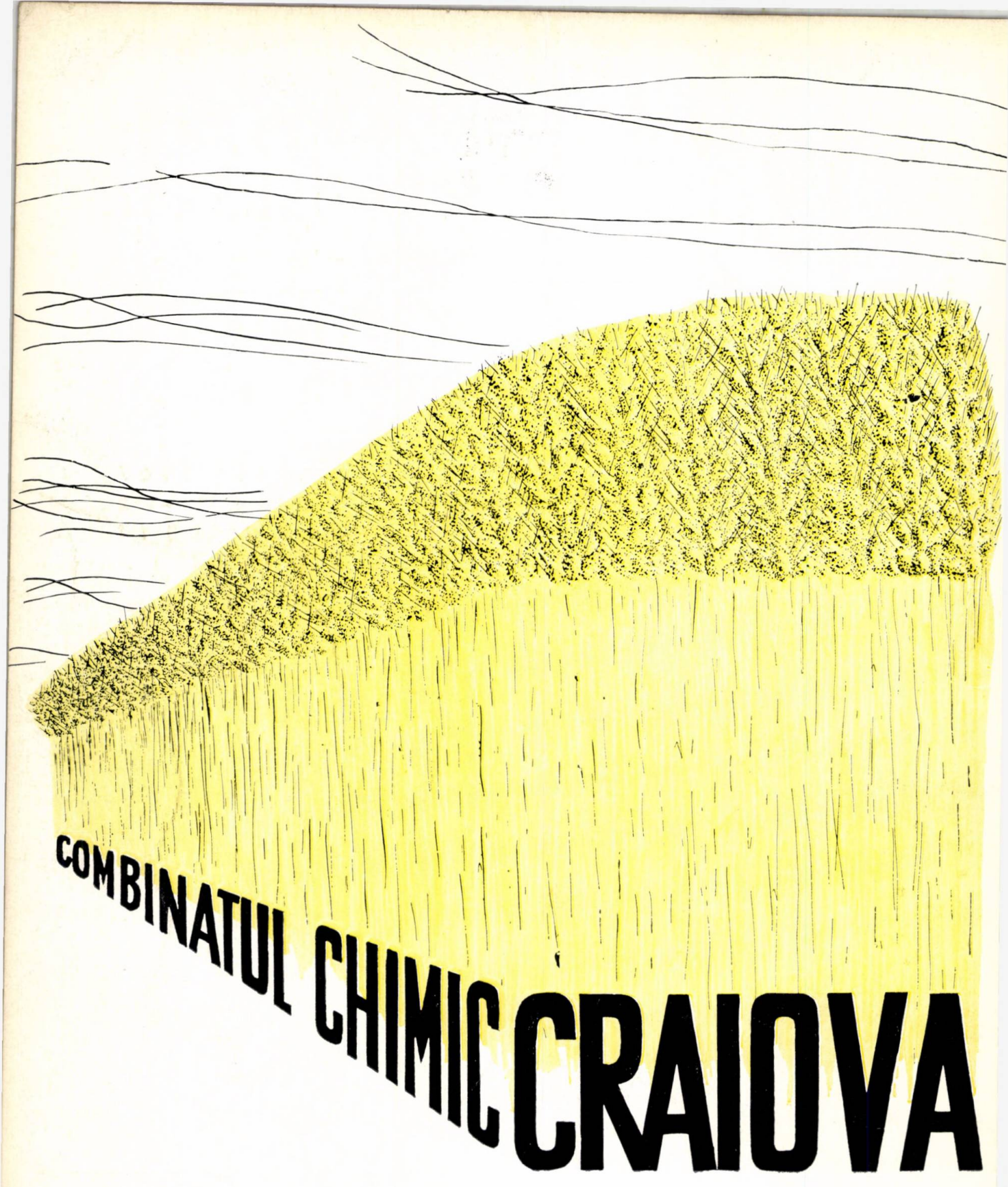
REFERALVA

REVISTA DE CHIMIE

R

3

MARTIE 1967
Vol. 18 p. 129–192
BUCUREŞTI
ROMÂNIA



COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

Produce prin chimizarea complexă a gazului metan:

- Îngrăşăminte cu azot pentru agricultură: azotat de amoniu, uree, ape amoniacale, amoniac lichid.
- Grupul produselor organice pentru industria de sinteză şi a materialelor plastice, ca: acid acetic, butanol, acetat de vinil monomer, poliacetat de vinil-emulsie, polivinil alcool.

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

GH. VASILIU, D. ZĂVOIANU și F. COCU 129—135 Structura și reactivitatea nitrililor. Hidroliza alcalină a unor izobutilfenilacetonitrili α-substituiți

C. PREDOIU 136—140 Catalizatori neplatinici pentru oxidarea amoniacului la oxid de azot

D. LEAUA 141—144 Calitatea concentratelor de metale neferoase în lumina oilor tehnologii de extracție a metalelor

M. MAN 145—152 Aspecte privind descompunerea termică a îngrășămintelor compuse concentrate

V. PREDA, I. MOLDOVAN și S. BENARI 153—159 Coroziunea utilajelor de fier la absorbția CO_2 în monoetanolamină

L. ESAYAN 160—166 Folosirea mașinilor de calcul electronice în ingineria chimică. Nota II. Proiectarea schimbătoarelor de căldură

E. FELSZEGHY, I. COZMA și T. MIHĂILESCU 167—172 Necesitatea unor metode noi în documentarea tehnico-științifică a cercetătorilor chimiști. Sistemul fișelor cu selecție vizuală

M. ALBU-BUDĂI și H. W. UNTERMAN 173—175 Determinarea cromatografică a streptomicinei și a produselor însoțitoare

PROTECȚIA MUNCII

I. BULETE și I. POPA-ZELETIN 176—178 Contribuții la studiul antidoților împotriva intoxicațiilor cu compuși organofosforici. Sinteza și studiul a doi compuși dioximici monocuaternari

SCURTE COMUNICĂRI

C. DAICOVICIU și D. POSTESCU 179 Diazocetone ale penicilinelor

I. OROSZ și A. ZUDOR 179—180 Extragerea galiului metalic din soluția de aluminat recirculată

C. MANOLIU și M. PĂSCULESCU 180—182 Determinarea simultană a nichelului și a vanadiului în produse petroliere grele pe cale spectrală

O. FREHDEN, D. BERȘADSCHI și S. PETROIANU 182 Dozarea cuprului dintr-un amestec prin reducere selectivă

CRONICĂ

183

DOCUMENTARE

184—191

INFORMAȚII ECONOMICE

191—192

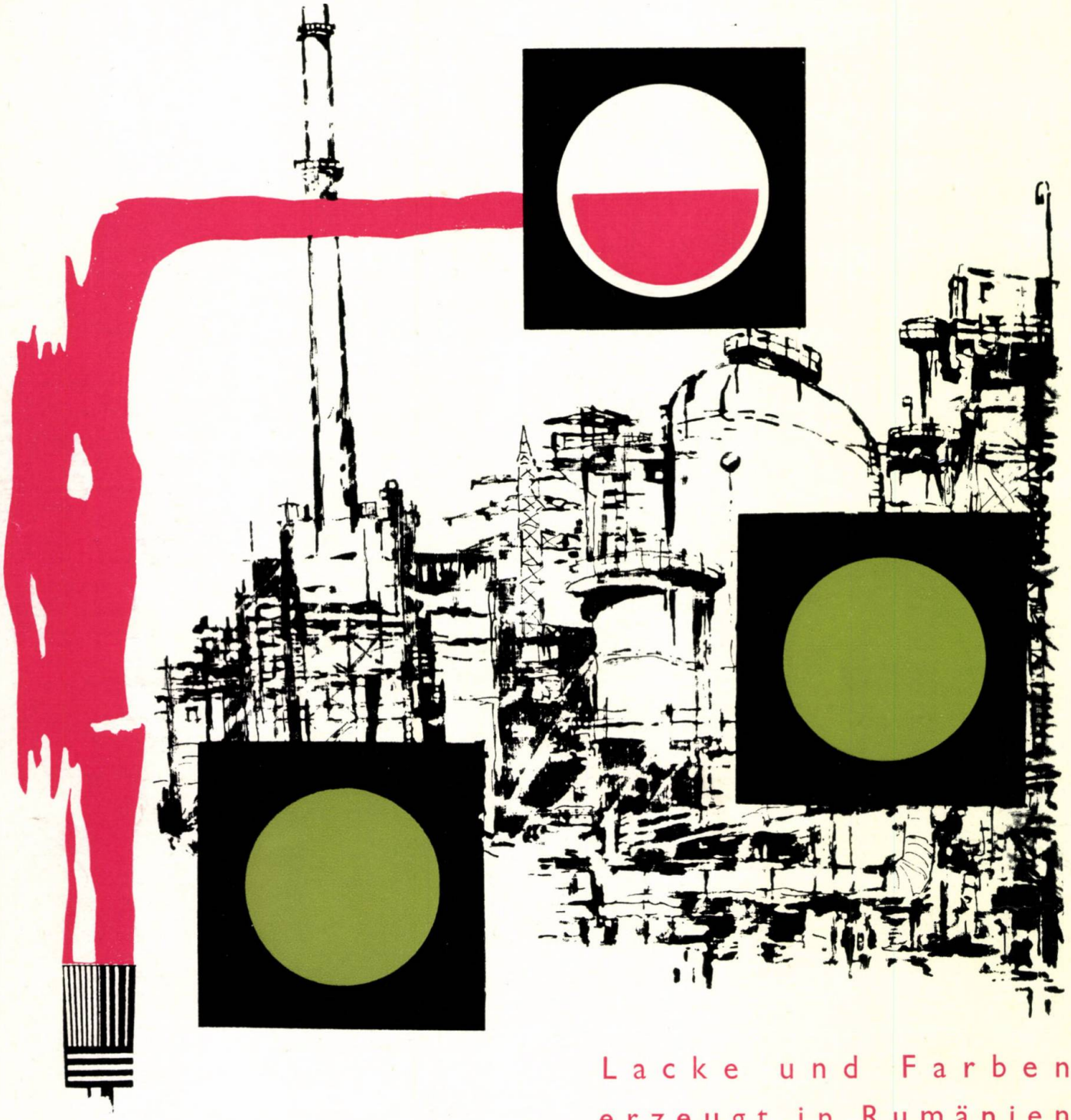
COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe copertă reprezintă Combinatul chimic—Făgăraș, vedere parțială.

The cover picture represents the Făgăraș Chemical Combine (partial view).

Фото на первой обложке представляет частичный вид химического комбината в Г. Фэгэраш.



Lacke und Farben erzeugt in Rumänien

Emaillacke auf grund von Alkydharze
Emaillacke auf grund von Nitrozellulose
Ölfarben
Nitrolacke für möbel
in zahlreichen Farben und Farbnuancen

Hochwertige Erzeugnisse der rumänischen Lacke und Farbenindustrie

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Exporteur:

CHIMIMPORT

Bukarest — Rumänien ✦ Bd. Republicii 10 ✦ Postfach: 525 ✦ Fernruf: 16 06 36 ✦ Fernschreiber: 184 und 185 ✦ Drahtanschrift: CHIMIMPORT — Bukarest

OROSZAGOS MUSZAKI KONYVTARES DOKUMENTACIOS KOZPONT 1883

Contents

GH. VASILIU, D. ZĂVOIANU and F. COCU,
The structure and reactivity of nitrils. The alkalyne hydrolysis of some α-substituted isobutil-phenylacetonitrils .. 129

C. PREDOIU,
Non-platinic catalysts for the oxidation of ammonia to nitrogen oxide..... 136

D. LEAUA,
The quality of non-ferrous metal concentrates in the light of the new metal extraction technologies 141

M. MAN,
Some aspects concerning the thermic decomposition of concentrated compound fertilizers 145

V. PREDA, I. MOLDOVAN, and S. BENARI,
The corrosion of iron equipment at CO_2 absorptio in monoethanolamine 153

L. ESAYAN,
The utilization of electronic computers in mechanical engineering. Note II. The designing of heat exchangers..... 160

E. FELSZEGHY, I. COZMA and T. MIHĂILESCU
The necessity of some new methods for the technico-scientific documentation of chemical research workers. The System of visual selection cards..... 167

M. ALBU-BUDĂI and H. W. UNTERMAN
The chromatographic determination of streptomycin and accompanying products 173

LABOUR PROTECTION

I. BULETE and I. POPA ZELETIN,
Contributions to the study of antidotes against the intoxications with organophosphoric compounds. The synthesis and study of two monoquaternary dioximic compounds..... 176

BRIEF REPORTS

C. DAICOVICIU and D. POSTESCU,
Penicillin diazocetones 179

I. OROSZ and A. ZUDOR,
The extraction of metallic gallium from the recycled aluminate solution.... 179

C. MANOLIU, M. PĂSCULESCU,
Simultaneous determining of nickel and vanadium in oil-products by spectral way 180

O. FREHDEN, D. BERȘADSCHI and S. PETROIANU,
The dosing of copper in a mixture by selective reduction..... 182

CHRONICLE 183

DOCUMENTATION 184

ECONOMIC NEWS 191

Gh. Vasiliu, D. Zăvoianu and F. Cocu: **The structure and reactivity of nitrils. The alkaline hydrolisis of some α-substituted isobutil-phenilacetonitrils**

The reactivity of some tertiary nitrils from the isobutilphenilacetonitrils series is studied on the basis of the kinetic data obtained from the alkaline hydrolisis. Following the influence of the substituents bound with the alpha carbon on the activation entropy (ΔS^x) and the activation enthalpy (ΔH^x) the importance is stressed of the steric prevention of solvation which is determined by the motion liberty of these radicals in transition state. The n-alkylic radicals exert specific influences according to the conformation adopted. Unlike the secondary nitrils series in which the isopropyl and secondary – butyl radicals have an almost identical behaviour, a sharp reduction in the values of activation entropies and enthalpies has been found in the term substituted with the buthyl – secondary radical due to a strong limitation of its motion liberty produced by the neighbouring radicals. The presence of a double bond or of an aromatic nucleus in the radical introduced into the alpha has a strong influence on ΔH^x and ΔS^x and implicitly on the reactivity of the nitril function reactivity.

Rev. Chim. **18**, nr. 3, 1967, p. 129
D. C. 547.292'239.2

D. Leaua: **The quality of the non-ferrous metal concentrates in the light of the new metal extraction technologies**

The author analyses some aspects connected with the composition of the cupreous concentrates used in the non-ferrous metallurgy. The details given are mainly related with the requirements of the new working technology of cupreous concentrates, namely the suspension melting.

Rev. Chim. **18**, nr. 3, 1967, p. 141
D. C. 669.2/.8.053

M. Man: **Some aspects concerning the thermic decomposition of concentrated compound fertilizers**

The thermic stability of binary and ternary fertilizers obtained in laboratory and industrially on the basis of ammonium phosphates, ammonium nitrate, urea and potassium chloride at temperature intervals of 20–300°C has been followed.

The thermogravimetric curves as well as the analysis of the products resulted from the decomposition show that the diammoniacal phosphate, the urea and the ammonium nitrate are the most instable components.

The self-ignition trend has been found in none of the studied products.

Rev. Chim. **18**, nr, 3, 1967, p. 141
D. C. 66.092.1:631,89

V. Preda, I. Moldovan, and S. Benari: **The corrosian of iron equipment at CO_2 absorption in monoethanolamine**

The paper explains the phenomenon of acid corrosion of iron tools in a highly alkaline system, namely monoethanolamine –CO_2–H_2O and describes the chemical reactions associated with CO absorption in monoethanolamine. These reactions set free the H^+ whose action on iron results in strong corrosions.

The laboratory tests aiming at avoiding these corrosion phenomena by means of inhibitors such as the natrium vanadate, carried out by the chemical Research Institute (ICECHIM) led to satisfactory results consisting in a speed reduction of the corrosive action of this system on iron from 0.29 mm/year to 0.0005 mm/year.

Rev. Chim. **18**, nr. 3. 196h, p. 153
D. C. 620.197:66.074:547.262'233

L. Esayan: **The utilization of electronic computers in mechanical engineering. Note II. The designing of heat exchangers**

The results are given of the first experimental use of electronic computers in the technological and constructive dimensioning of a multitubulator heat exchanger in our country. On the basis of a mathematical model worked out for this purpose the algorythm and the programme in Mark-3 autocode for the Helliot 803-B have been established. Some practical cases have also been calculated.

Rev. Chim. **18**, nr. 3, 1967, p. 160
D. C. 681.142–523.8:621.565.934

Содержание

Г. ВАСИЛИУ, Д. ЗЭВОЯНУ, Ф. КОКУ
Структура и реактивность нитрилов. Щелочный гидролиз ряда изобутилфенилацетонитрилов α-заменяемые 129

К. ПРЕДОЮ
Неплатиновые катализаторы для окисления аммиака окисью азота 136

Д. ЛЯУА
Качество концентратов цветных металлов в свете новых технологий по добыванию металлов..... 141

М. МАН
Термическое разложение комплексных концентрированных удобрений 145

В. ПРЕДА, И. МОЛДОВАН, С. БЕНАРИ
Коррозия железного оборудования при оглощении CO_2 моноэтаноламином 153

Л. ЭСАЙАН
Применение счетных электронных машин в химическом инженерстве. Заметка II (проектирование теплообменников) 160

Е. ФЕЛШЕГИ, И. КОЗМА и Т. МИХЭИЛЕСКУ,
Необходимость ряда новых методов для научно-технической документации химиков исследователей. Система зрительно-селективных карточек 167

М. АЛБУ-БУДАЙ и Х. В. УНТЕРМАН
Хроматографическое определение стрептомицина и сопутствующих продуктов 173

ОХРАНА ТРУДА

И. БУЛЕТЕ и И. ПОПА-ЗЕЛЕТИН
Вклад в изучение противоядий против отравлений органофосфорными составными. Синтез и изучение двух монотетродиоминических составных..... 176

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. ДАЙКОВИЧ и Д. ПОСТЕСКУ
Диазоцетоны пенициллинов .. 179

И. ОРОШ и А. ЗУДОР
Экстрагирование металлического галлия из оборотного алюминиевого раствора 179

К. МАНОЛИУ и М. ПЭСКУЛЕСКУ
Одновременное определение никеля и ванадия в нефтепродуктах спектральным путем..... 180

О. ФРЕДЕН, Д. БЕРШАДСКИЙ и С. ПЕТРОЯНУ
Дозировка меди из смеси посредством селективной редукции. 182

ХРОНИКА 183
ДОКУМЕНТАЦИЯ 184
ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 191

Г. Василиу, Д. Зэвояну и Ф. Коку: **Структура и реактивность нитрилов. Щелочный гидролиз ряда изобутил-фднил ацетонитрулов α-заменимые.**

Изучается реактивность ряда третичных нитрилов ис серии изобутил-фенилацетонитрила на основе кинетических данных полученных при шерочном гидролизе. Наалюдая влияние заменителей связанных с углеродом из альфы на энтропию активации (ΔS^x) и на энталпию активации (ΔH^x) указывается на важность стереовоспрепятствования растворению которое обуславливается свободой движения этих радикалов в переходном состоянии. N-алкилические радикалы имеют специфическое влияние в зависимости от конформации которую они принимают. В отличии от серии вторичных нитрилов в которых радикалы изопропила и вторичного бутила имеют почти такое же поведение в серии третичных нитрилов, во время замены вторичным бутилом наблюдается заметное снижение значения энтропии и энталпии активации из за сильного ограничения свободы движения оказываемого соседними радикалами. Наличие двойной связи или ароматического кольца в радикале введенном в альфу имеет сильное влияние на ΔH^x и ΔS^x а также на реактивность функции нитрила.

Rev. Chim. 18, nr. 3, 1967, p. 129
Д. К. 547, 292' 239. 2

Д. Ияуа: **Качество концентратов цветных металлов в свете новых технологий по до ванию металлов.**

В статье обсуждается ряд аспектов в связи с составом медных концентратов применяемых в цветной металлургии. Уточнения приведенные в статье обуславливаются в частности требованиями новой технологией по переработке меднистых концентратов взвешенной плавкой.

Rev. Chim. 18, nr. 3, 1967, p. 141
Д. К. 669.2/.8. 053

М. Ман: **Термическое разложение комплексных концентратов для удобрения.**

Преследуется термическая стабильность бинарных и тринарных удобрений получаемых в промышленных лабораториях на основе фосфатов аммония, азотата аммония, мочевины и хлористого калия в промежутках температуры от 20—300°C. Термогравиметрические кривые, а также анализ продуктов появляющихся при разложении показывают, что диамиачный фосфат, мочевина и азотат аммония являются найменее стабильными составными. Не наблюдалось тенденции к самовоспламенению ни у одного из изучаемых сортов.

Rev. Chim. 18, nr. 3, 1967, p. 145
Д. К. 66. 992. 1:631. 89

В. Преда, И. Молдован, С. Бенари: **Коррозия железного оборудования при поглощении CO_2 моноэтаноламином**

Статья занимается объяснением явления кислой коррозии в очень щелочной системе моноэтаноламина-CO_2—H_2O на железное оборудование, отмечая химические реакции имеющие место при поглощении CO_2 моноэтаноламином. Эти реакции освобождают H^+ который действует на железо вызывая сильные коррозии. Лабораторные испытания этого явления посредством внесения ингибиторов как ванадиевый натрий, проведенные научно-исследовательским институтом химической промышленности ИЧЕКИМ привели к удовлетворительным результатам уменьшив скорость коррозии этой системы от 0,29 мм/год до 0,0005 мм/год.

Rev. Chim. 18, nr. 3, 1967, p. 153
Д. К. 620. 197:66. 074:547. 262'. 233

Л. Эсайан: **Применение электронных счетных машин в химическом инженерстве. Заметка II. Проектирование теплообменников.**

Описываются результаты первой попытки использования в С. Р. Румыния счетных электронных машин для технологических и конструктивных требований химического оборудования, а именно многотрубного теплообменника. На основании математического образца составленного с этой целью установили алгоритм и программу автокода Марк-3 для калькулятора Эллиот 803 В которым подсчитали и несколько практических заданий.

Rev. Chim. 18, nr. 3, 1967, p. 160
Д. К. 681. 142—523. 8:621. 565. 934

OMSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Inhalt

GH. VASILIU, D. ZĂVOIANU und F. COCU,
Struktur und Reaktivität der Nitrile. Die alkalische Hydrolyse einiger α-substituierter Isobutyl-Phenyl-Acetonitrile 129

C. PREDOIU,
Katalysatoren ohne Platin für die Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffoxyd 136

D. LEAUA,
Die Qualität der Nichteisenmetall-Konzentrate im Lichte der neuen Extraktionstechnologien der Metalle 141

M. MAN,
Die thermische Zersetzung der konzentrierten Komplexdüngemittel 145

V. PREDA, I. MOLDOVAN, und S. BENARI,
Die Korrosion der Eisenausrüstungen in monoäthanolamine bei der Absorbtion CO_2 153

L. ESAYAN,
Die Anwendung elektronischer Rechenmaschinen im Chemieingenieurwesen.. 160

E. FELSZEGHY, I. COZMA und T. MIHĂILESCU,
Die Notwendigkeit neuer Methoden in der technisch-wissenschaftlichen Dokumentation der Chemieforscher. Das System der Karteikarten mit visueller Selektion 167

M. ALBU-BUDĂI und. H. W. UNTERMAN,
Die chromatographische Bestimmung von Streptomycin und seiner Begleitprodukte 173

ARBEITSSCHUTZ

I. BULETE und I. POPA ZEBETIN,
Beiträge zum Studium der Gegenhilfe bei Vergiftungen mit phosphororganischen Verbindungen, Synthese und Studium zweier monoquaternären Dioxymverbindungen 176

KURZREFERATE

C. DAICOVICIU und D. POSTESCU,
Diazoketone der Penizilline 179

I. OROSZ und A. ZUDOR,
Die Gewinnung von metallischem Gallium aus der rückgeführten Aluminatlösung 179

C. MANOLIU und M. PĂSCULESCU,
Die gleichzeitige Bestimmung von Nickel und Vanadium in Erdölprodukten auf Spektralweg 180

O. FREHDEN, D. BERȘADSCHI und S. PETROIANU,
Die Bestimmung von Kupfer in einer Mischung durch selektive Reduktion 182

CHRONIK..... 183

DOKUMENTIERUNG 184

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATION 191

Gh. Vasiliu, D. Zăvoianu und F. Cocu: **Struktur und Reaktivität der Nitrile. Die alkalische Hidrolise einiger α-substituierter Isobutyl-Phenyl-Acetonitrile**

Es wird die Reaktivität einiger tertiärer Nitrile aus der Reihe des Isobutyl-Phenyl-Acetonitrils mit Hilfe der durch alkalische Hydrolyse erhaltenen kinetischen Daten studiert. Es wird der Einfluss der Substituenten, gebunden an den Kohlenstoff der α-Position, auf die Aktivierungsentropie (ΔS^x) und die Aktivierungsenthalpie (ΔH^x) verfolgt und die Bedeutung der sterischen Verhinderung der Solvatation, welche von der Bewegungsfreiheit eieser Radikale im Übergangsstadium bedingt ist, gezeigt. Die n-Alkylradikale üben einen spezifischen Einfluss, abhängig von ihrem Aufbau, aus. Zum Unterschiede von der Reihe der sekundären Nitrile, in welcher die Isopropyl- und sek. -Butyl-Radikale ein fast identisches Verhalten aufweisen, wird in der Reihe der tertiären Nitrile bei dem mit sek. -Butyl-Radikal substituierten Glied eine ausgeprägte Verminderung der Werte für die Aktivierungsentropien und — Enthalpien festgestellt, bedingt durch eine starke Begrenzung seiner Bewegungsfreiheit durch die Nachbarradikale. Das Vorhandensein einer Doppelbindung oder eines aromatischen Kernes in dem in eingeführten Radikal übt einen starken Einfluss auf ΔH^x und ΔS^x und gleichzeitig auf die Reaktivität der Nitrilfunktion aus.

Rev. Chim. 18, nr. 3, 1967, p. 129
D. K. 547. 292' 239. 2

D. Leaua: **Die Qualität der Nichteisenmetall-Konzentrate im Lichte der neuen Extraktionstechnologien der Metalle**

Die Arbeit behandelt einige Aspekte hinsichtlich der Zusammensetzung der in der Nichteisen-Metallurgie verwendeten Kupfer(I)-Konzentrate. Die Angaben in dem Artikel stützen sich hauptsächlich auf die Anforderungen der neuen Technologie — das Schwebeschmelzen — zur Aufarbeitung der Kupfer (I)-Konzentrate.

Rev. Chim. 18, nr. 3, 1967, p. 141
D. K. 669. 2/.8. 053

M. Man: **Die thermische Zersetzung der konzentrierten Komplexdüngemittel**

Es wurde die thermische Stabilität der im Labor und industriell hergestellten binären und ternären Düngemittel auf Basis von Ammoniumphosphat, -nitrat, Harnstoff und Kaliumchlorid in Temperaturintervallen von 20—300°C untersucht.

Die thermogravimetrischen Kurven, sowie die Analyse der bei der Zersetzung erhaltenen Produkte zeigen, dass das biammoniakale Phosphat, Harnstoff und Ammoniumnitrat die instabilsten Verbindungen sind. Es wurde bei keiner der untersuchten Verbindungen Tendenz zur Selbstentzündung festgestellt.

Rev. Chim. 18, nr. 3, 1967, p. 145
D. K. 66. 092. 1:631. 89

V. Preda, I. Moldovan und S. Benari: **Die Korrosion der Eisenausrüstungen in monoäthanolamine bei der Absorbtion CO_2**

In der Arbeit wird das Phänomen der säuren Korrosion einem stark basischen System, Monoäthanolamin — CO_2—H_2O, auf die Eisenausrüstung beschrieben und die chemischen Reaktionen hervorgehoben, welche bei der Absorbtion von CO_2 in Monoäthanolamin stattfinden. Bei diesen Reaktionen wird H^+ in Freiheit gesetzt, welches auf das Eisen einwirkt und starke Korrosion hervorruft. Die Laborversuche zwecks Verhütung der Korrosion mit Hilfe von Inhibitoren wie Natriumvanadat, ausgeführt bei ICECHIM, führten zu zufriedenstellenden Ergebnissen, wobei die Korrosionsgeschwindigkeit dieses Systems von 0,29 mm/Jahr auf 0,0005 mm/Jahr sank.

Rev. Chim. 18, nr. 3, 1967, p. 153
D. K. 620. 197:66. 074:547. 262' 233

L. Esayan: **Die Anwendung elektronischer Rechenmaschinen im Chemieingenieurwesen. II. Projektierung von Wärmeaustauschern**

Es werden die Ergebnisse des ersten Versuches der Anwendung elektronischer Rechenmaschinen für technologische und konstruktive Dimensionierung von Ausrüstungen für die cheimsche Industrie, und zwar eines Röhrenwärmeaustauschers, dargelegt. Auf Grund eines zu diesem Zwecke ausgearbeiteten mathematischen Modells wurde der Algorithmus und das Programm im Autocode Mark-3 für die Rechenmaschine Helliot 803-B festgelegt, auf welcher auch einige praktische Fälle berechnet wurden.

Rev. Chim. 18, nr. 3. 1967, p. 160
D. K. 681. 142—523.8:621. 565. 934

Sommaire

GH. VASILIU, D. ZAVOIANU et F. COCU,
Structure et réactivité des nitriles. Hydrolyse alcaline de certains isobutylphénylacétonitriles α-substitués 129

C. PREDOIU,
Catalyseurs non platinés pour l'oxydation de l'ammoniac en oxyde d'azote.... 136

D. LEAUA,
Qualité des concentrés de métaux non-ferreux à la lumière des nouvelles technologies d'extraction des métaux.... 141

M. MAN,
Décomposition thermique des engrais complexes concentrés 145

V. PREDA, I. MOLDOVAN et S. BENARI,
Corrosion des outillages en fer à l'absorbtion du CO_2 dans la monoéthanolamine 153

L. ESSAYAN,
Emploi des machines à calculer électroniques dans le génie chimique. Note II. Elaboration du projet des échangeurs de chaleur 160

E. FELSZEGHYT, COZMA et T. MIHĂILESCU,
Nécessité de méthodes nouvelles pour la documentation technico-scientifique des chercheurs du domaine de la chimie. Système de cartes à sélection visuelle 167

M. ALBU-BUDAI et H. W. UNTERMAN,:
Détermination chromatographique de la streptomycine et des produits l'accompagnant 173

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

I. BULETE et I. POPA ZELTIN:
Contribution à l'étude des antidotes pour les intoxications aux composés organophosphoriques. Synthèse et étude de deux composés dioximiques monoquaternaires 176

BREVES COMMUNICATIONS

C. DAICOVICIU et D. POSTESCU:
Diazocétones des pénicillines..... 179

I. OROSZ et A. ZUDOR:
Extraction du gallium métallique à partir de la solution d'aluminate recyclée.... 179

C. MANOLIU, M. PASCULESCU:
Détermination simultanée du nickel et du vanadium dans les produits pétroliers par voie spectrale 180

O. FREHDEN, D. BERSADSCHI et S. PETROIANU:
Dosage par réduction sélective du cuivre dans un mélange 182

CHRONIQUE 183

DOCUMENTATION 184

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES .. 191

G h. V a s i l i u, D. Z a v o i a n u et F. C o c u: **Structure et réactivité des nitriles. Hydrolyse alcaline de certains isobutyl-phénylacétonitriles α-substitués**

On étudie la réactivité de certains nitriles tertiaires de la série de l'isobutyl-phénylacétonitrile sur la base des données cinétiques obtenues par hydrolyse alcaline. En étudiant l'influence des substituants liés au carbone en alpha sur l'entropie d'activation (S^x) et l'enthalpie d'activation (H^x), on montre l'importance de l'empêchement stérique de la solvation qui est déterminé par la liberté de mouvement de ces radicaux à l'état de transition. Les radicaux *n*-alkylés exercent des influences spécifiques en fonction de la conformation qu'ils adoptent. Contrairement à la série des nitriles secondaires où les radicaux isopropyle et sec-butyle ont un comportement presque identique, dans la série des nitriles tertiaires, sur le terme substitue par le radical butyl-secondaire, on constate une forte baisse des valeurs des entropies d'activation et des enthalpies d'activation, du fait d'une importante limitation de la liberté de mouvement produite par les radicaux voisins. La présence d'une double liaison ou d'un noyau aromatique, dans le radical introduit en alpha, a une forte influence sur H^x et S^x et par conséquent sur la réactivité de la fonction nitrile.

Rev. Chim. **18**, nr. 3, 1967, p. 129
D. C. 547.292'339.2

D. L e a u a: **Qualité des concentrés de métaux non-ferreux à la lumière des nouvelles technologies d'extraction des métaux**

Le travail traite quelques aspects relatifs à la composition des concentrés cuivreux utilisés dans la métallurgie non-ferreuse. Les précisions comprises dans l'article sont basées en particulier sur les exigences de la nouvelle technologie de traitement des concentrés cuivreux-la fusion en suspension.

Rev. Chim. **18**, nr. 3, 1967, p. 141
D. C. 669.2/.8.053

M. M a n: **Décomposition thermique des engrais complexes concentrés**

On étudie la stabilité thermique des engrais binaires et ternaires, obtenus au laboratoire et industriellement, à partir de phosphates d'ammonium, azotate d'ammonium, urée et chlorure de potassium dans le domaine de températures de 20 à 300°C.

Les courbes thermogravimétriques ainsi que l'analyse des produits de décomposition montrent que le phosphate diammoniacal, l'urée et l'azotate d'ammonium sont les composants les plus instables. On n'a pas constaté de tendance à l'auto-inflammation chez aucun des types étudiés.

Rev. Chim. **18**, nr. 3, 1967, p, 145
D. C. 66.092.1:631.89

V. P r e d a, I. M o l d o v a n, S. B e n a r i: **Corrosion des outillages en fer à l'absorbtion du CO_2 dans la monoéthanolamine.**

On cherche à expliquer le phénomène de corrosion acide dans un système fortement alcalin, monoéthanolamine $-CO_2-H_2O$, sur l'outillage en fer, en mettant en évidence les réactions chimiques qui se produisent lors de l'absorption de CO_2 dans la monoéthanolamine. Ces réactions mettent en liberté H^+ qui agit sur le fer en le corrodant fortement.

Les essais de laboratoire effectués à l'ICECHIM, en vue de lutter contre ces phénomènes de corrosion par l'emploi d'inhibiteurs, tels que le vanadate de sodium, ont conduit à des résultats satisfaisants et l'on réduit la vitesse de corrosion de ce système sur le fer de 0,29 mm/an à 0,0005 mm/an.

Rev. Chim. **18**, nr. 3, 1967, p. 153
D. C. 620.197:66.074:547.262j233

L. E s s a y a n: **Emploi des machines à calculer électroniques dans le génie chimique. II. Elaboration du projet des échangeurs de chaleur**

On présente les résultats du premier essai d'emploi, dans le pays, des calculateurs électroniques pour les dimensions technologiques et constructives d'un outillage chimique, à savoir d'un échangeur de chaleur multitubulaire. Sur la base d'un modèle mathématique élaboré dans ce but, on a établi l'algorithme et le programme en autocode Mark-3 pour le calculateur Helliot 803-B sur lequel ont été calculés aussi quelques cas pratiques.

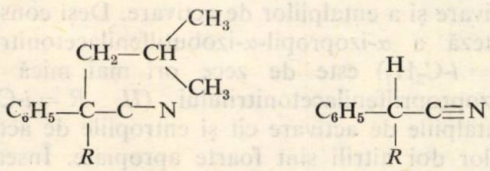
Rev. Chim. **18**, nr. 3, 1967, p. 160
D. C. 681.142—523.8:621.565.934

Gh. Vasiliu, D. Zăvoianu şi F. Cocu

STRUCTURA ŞI REACTIVITATEA NITRILILOR. HIDROLIZA ALCALINĂ A UNOR IZOBUTILFENILACETONITRILI α-SUBSTITUIŢI

Efectele sterice deosebit de puternice care împiedică hidroliza alcalină a unor acetonitrili trisubstituiţi în acizii corespunzători chiar şi în condiţii foarte energice au fost remarcate încă de multă vreme şi discutate din punct de vedere calitativ de mai mulţi autori [1—7] care scot în evidenţă influenţa puternică a fenilului [3] şi a radicalilor ramificaţi, cum ar fi izopropilul [2]. Aceste dificultăţi întîmpinate la hidroliza alcalină a acetonitrililor trisubstituiţi explică, probabil, şi absenţa aproape totală din literatura de specialitate a unor cercetări sistematice din punct de vedere cantitativ asupra relaţiilor dintre structura şi reactivitatea acestor nitrili. Studiul cinetic al hidrolizei alcaline a unor α-alchil—α-metilfenilacetonitrili efectuat de Angelescu, Vasiliu şi Rădvan [8] încă din anul 1940 a arătat că nitrilii terţiari studiaţi hidrolizează de aproape trei ori mai încet decît nitrilii secundari izomeri.

Reluînd studiul cinetic al hidrolizei alcaline a nitrililor terţiari, în această lucrare autorii şi-au propus să urmărească influenţa structurii asupra reactivităţii unor nitrili de tipul I, comparativ cu nitrilii secundari corespunzători de tipul II, studiaţi anterior [9]:



(I) (II)

în care:

R = H, C_2H_5, n — C_3H_7, n — C_5H_{11}, *izo* — C_3H_7, *sec* — C_4H_9, $CH_2CH = CH_2$, $CH_2C_6H_5$ şi C_6H_5.

Partea experimentală

Sinteza şi constantele fizice ale nitrililor studiaţi au fost publicate într-o lucrare anterioară [32].

Constantele de viteză ale reacţiei de hidroliză alcalină a acestor nitrili au fost determinate la temperaturile de 99,8 şi 117°C în condiţiile experimentale descrise anterior [10]. Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabelele 1—17.

Discutarea rezultatelor

Examinînd datele tabelelor 1—17 se constată că la hidroliza nitrililor terţiari de tipul I se aplică ecuaţia reacţiilor bimoleculare cu mase neechivalente:

$$k_2 = \frac{1}{t\,(b-a)} \ln \frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)}$$

în care:

t este timpul, ore;
a — concentraţia iniţială a nitrilului, în moli/l;
b — concentraţia iniţială a hidroxidului de potasiu, moli/l;
x — cantitatea de amoniac degajată la timpul t, moli/l.

În tabela 19 sînt reunite, pentru comparaţie, constantele de viteză pentru hidroliza alcalină a nitrililor din seria I studiaţi în această lucrare, cît şi cele ale nitrililor secundari din seria II, ale căror valori au fost determinate anterior [10]. Pentru a elucida natura influenţei substituenţilor asupra reactivităţii acestor nitrili pornind de la constantele lor de viteză înscrise în tabela 19, s-au calculat entalpiile de activare ΔH^* şi entropiile de activare ΔS^* cu ajutorul relaţiilor cunoscute din teoria complexului activat [11, 12]. În funcţie de natura substituenţilor R, se va urmări influenţa lor asupra reactivităţii nitrililor respectivi.

Influenţa substituenţilor *n*-alchilici

Introducerea de substituenţi α-*n*-alchilici în molecula α-izobutilfenilacetonitrilului aduce o scădere de 2—8 ori a constantei de viteză, aşa cum se poate vedea din datele tabelei 19. Această scădere este produsă de complicarea structurii moleculei în apropierea centrului de reacţie, complicare al cărei grad depinde de numărul de atomi de carbon al substituentului introdus în alfa şi de natura interacţiunii acestuia cu grupările de atomi vecine. Valorile constantelor de viteză maxime pentru radicalul *n*-propil scad continuu la radicalii următori, fenomenul acesta fiind mult mai net decît în seria α-*n*-alchilfenilacetonitrililor corespunzători. Pe de altă parte, din datele aceleiaşi tabele 19 se constată că radicalul izobutil influenţează în mod diferit reactivitatea nitrililor din această serie, ca urmare a unui mod de interacţiune specific în funcţie de numărul de atomi de carbon al radicalului α-*n*-alchilic.

Pentru a preciza natura acestor interacţiuni şi pentru a delimita efectele lor asupra reactivităţii, este necesară analiza valorilor parametrilor de activare. Urmărind valorile entropiilor de activare din tabela 18 se constată că radicalul α-*n*-propil produce o

scădere mare a entropiei de activare ΔS^*, ceea ce indică o limitare mare a libertății de mișcare a acestui radical în starea de tranziție, ca urmare a unei interacțiuni sterice puternice cu radicalii vecini. Această limitare a libertății de mișcare favorizează solvatarea stării de tranziție și, implicit, produce scăderea entropiei de activare. Radicalul etil, fiind mai puțin voluminos, posedă o libertate de mișcare mai mare, interacțiunile sterice cu radicalii vecini sînt mai slabe. Radicalii legați de centrul de reacție avînd o libertate de mișcare mai mare, exercită o împiedicare sterică a solvatării acestuia în starea de tranziție, astfel că se obțin valori mai mari pentru entropia de activare, și reactivitatea nitrilului scade. De altfel, scăderea entropiei de activare la trecerea de la termenul cu etil la cel cu *n*-propil este în concordanță cu regula Price-Hammett [13], cît și cu regula lui Taft [14, 15].

Contrar așteptărilor, la radicalul *n*-amil se constată o valoare mare a entropiei de activare ΔS^*, indicînd o libertate mai mare de mișcare decît la radicalii etil și *n*-propil, deși este mai voluminos decît aceștia. Această anomalie, constatată în comportarea radicalului *n*-amil și în cazul altor reacții [16], a fost interpretată prin conformația deosebită pe care o adoptă acest radical în spațiu, astfel încît volumul său de rotație în jurul legăturii C — C_β să fie minim.

În seria izobutilfenilacetonitrilului această condiție este îndeplinită cel mai bine dacă radicalul *n*-amil este deformat în spațiu, adoptînd o structură pseudociclică (fig. 1).

Analizînd valorile entalpiei de activare ΔH^* se remarcă, de asemenea, diferența de comportare dintre termenul substituit cu radical *n*-propil și cei substituiți cu radicalii etil și *n*-amil. S-ar putea explica entalpia de activare mică a nitrilului substituit cu radical α-*n*-propil prin apropierea energetică a stării inițiale de starea de tranziție [17], ca urmare a complicării structurii în apropierea centrului de reacție. Acest fenomen ar trebui să aibă loc și în cazul termenilor cu radicali α-etil și α-*n*-amil, deoarece structura lor în apropierea centrului de reacție nu diferă prea mult de aceea a termenului cu radical *n*-propil (fig. 2).

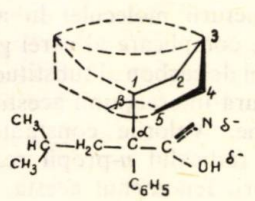


Fig. 1

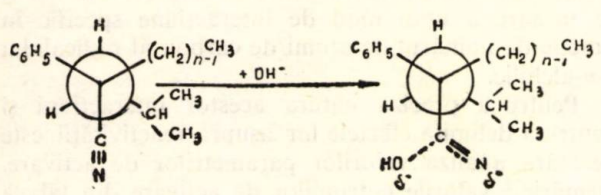


Fig. 2

Influența diferită a radicalilor α-*n*-alchilici asupra entalpiei de activare la hidroliza alcalină a acestor nitrili indică o participare importantă și a atomilor mai îndepărtați, atît prin interacțiunea specifică cu radicalii vecini cît și cu moleculele dizolvantului, adică influențează în mod diferit solvatarea. Efectul împiedicării sterice a solvatării asupra reactivității, menționat adesea în literatura de specialitate [18—22], depinde de libertatea de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție. Conformația adoptată de radicalul *n*-amil îi conferă o libertate de mișcare mare, căreia îi corespunde o împiedicare sterică puternică a solvatării, avînd ca urmare o creștere importantă a entalpiei de activare. Radicalii vecini limitează libertatea de mișcare în cazul radicalului *n*-propil, acesta nefiind capabil să adopte o conformație privilegiată și entalpia de activare va avea valoare mai mică, efectul steric al radicalului *n*-propil fiind mai mic.

Influența substituenților α-*sec*-alchilici

Comparînd constantele de viteză ale nitrililor substituiți cu radicali ramificați din tabela 19, se constată că introducerea unui radical alchilic secundar, cum este izopropilul și *sec*-butil, în locul atomului de hidrogen, produce o scădere foarte mare a constantei de viteză, indicînd o creștere mare a efectelor sterice. În timp ce în seria nitrililor secundari se constată o comportare aproape identică a nitrililor substituiți cu radicalii izopropil și *sec*-butilul [9], în seria nitrililor terțiari acești radicali produc efecte mult diferite. Valorile entropiilor de activare ΔS^* pentru nitrilii secundari conținînd radicalii izopropil și *sec*-butil sînt practic aceleași. De asemenea, și valorile entalpiilor de activare sînt foarte apropiate. Trecerea de la aceștia la nitrilii terțiari corespunzători prin substituția hidrogenului din alfa cu radicalul izobutil aduce o modificare neașteptată a valorilor entropiilor de activare și a entalpiilor de activare. Deși constanta de viteză a α-izopropil-α-izobutilfenilacetonitrilului (*I*, $R = i\text{-}C_3H_7$) este de zece ori mai mică decît a α-izoproprilfenilacetonitrilului (*II*, $R = i\text{-}C_3H_7$), atît entalpiile de activare cît și entropiile de activare ale celor doi nitrili sînt foarte apropiate. Înseamnă că radicalul izopropil își păstrează libertatea de mișcare și în nitrilul terțiar și că interacțiunea sa cu radicalii vecini este relativ redusă.

Trecerea de la radicalul izopropil la radicalul *sec*-butil este însoțită însă de o scădere puternică a valorilor parametrilor de activare. Astfel, entropia de activare scade cu aproape 18 u.e. Această scădere este rezultatul unei limitări puternice a libertății de mișcare a radicalului *sec*-butil în urma interacțiunii cu radicalii vecini, interacțiune care are drept urmare o pierdere mare de mișcări interne ale moleculei nitrilului în procesul activării. Această pierdere de mișcări interne favorizează însă solvatarea, mărind stabilitatea stării de tranziție [23—25], și, implicit, micșorează entalpia de activare. Compararea comportării la hidroliză a izobutilfenilacetonitrililor α-substituiți cu radicalii izopropil și *sec*-butil scoate în evidență influența puternică a modificărilor în împiedicarea sterică a mișcării radicalilor legați de centrul de reacție asupra reactivității acestor nitrili.

Constantele de viteză mult mai mari pentru α-*sec*-butil-α-izobutilfenilacetonitril se datoresc unei limitări puternice a libertății de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție, limitare care nu are loc în cazul α-izopropil-α-izobutilfenilacetonitrilului, din cauza dimensiunilor mai reduse ale radicalului izopropil (fig. 3 și 4).

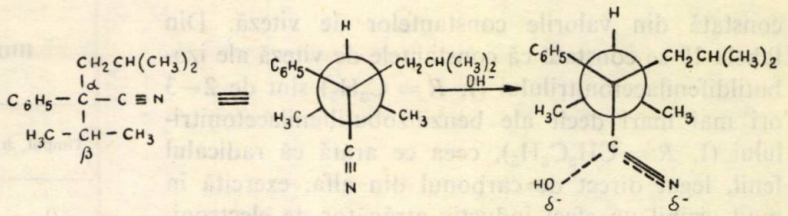


Fig. 3

Saltul care se produce la trecerea de la radicalul izopropil la *sec*-butil în seria nitrililor terțiari poate fi atribuit limitării rotirii libere a radicalului *sec*-butil în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ produse de forțele de repulsie de nelegătură [26], dintre acestea și radicalii voluminoși vecini, avînd ca efect micșorarea împiedicării sterice produse de acest radical. Importanța rotirii libere a acestor radicali în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ pentru hidroliza alcalină a nitrililor a fost stabilită și pe altă cale de Angelescu, Vasiliu și Zăvoianu, care au studiat hidroliza alcalină a unor alchilidenfenilacetonitrili [27].

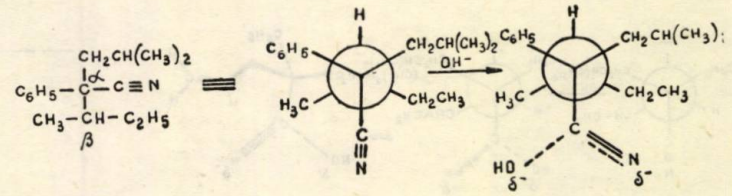


Fig. 4

Influența substituenților care conțin o dublă legătură sau un nucleu aromatic

Comparînd constantele de viteză ale nitrililor secundari și terțiari din seriile studiate substituiți cu radicalul alil sau radicalul benzil, se constată o scădere foarte mare a constantelor de viteză pentru nitrilii terțiari. În timp ce la nitrilii secundari radicalii alil și benzil produc o creștere a constantelor, comparativ cu nitrilii conținînd radicalii saturați corespunzători în cazul nitrililor terțiari, efectul este tocmai invers. Compararea parametrilor de activare pentru acești nitrili facilitează interpretarea rezultatelor obținute. Entropia de activare crește de peste două ori la substituirea hidrogenului din alfa al α-alilfenilacetonitrilului cu radicalul izobutil, indicînd o libertate de mișcare anormal de mare a radicalilor legați de centrul de reacție în cazul nitrilului terțiar.

Ca urmare a acestei libertăți mari de mișcare, are loc o împiedicare sterică puternică a solvatării, avînd ca efect obținerea unei valori mari a entalpiei de activare.

Este interesant de comparat parametrii de activare pentru termenii conținînd radicalii alil și *n*-propil. În seria nitrililor secundari, trecerea de la *n*-propil la alil este însoțită de o scădere a entropiei de activare cu aproape 6 u.e. Această scădere se datorește, probabil, faptului că dubla legătură blocînd rotirea liberă în jurul legăturii C — C terminale a radicalului alil duce la micșorarea numărului de grade de libertate pe ansamblul moleculei, favorizîndu-se, în același timp, solvatarea stării de tranziție. Creșterea solvatării pentru alilfenilacetonitril duce la micșorarea atît a entropiei de activare cît și a entalpiei de activare, mărindu-se astfel constanta de viteză. Dubla legătură a radicalului alil fiind despărțită de centrul de reacție prin doi atomi de carbon saturați, efectul său inductiv se transmite destul de slab pentru a influența vizibil constanta de viteză. De altfel, și prin măsurătorile de viteză ale reacțiilor de esterificare a acizilor nesaturați în metanol s-a stabilit că dubla legătură despărțită de gruparea carboxil prin doi atomi de carbon saturați are o influență foarte mică asupra constantei de viteză, comparativ cu acidul saturat corespunzător [28, 29]. Comportarea la hidroliză a nitrililor terțiari, conținînd radicalii *n*-propil și alil, este net diferită. Spre deosebire de seria nitrililor secundari, aici nitrilul conținînd radicalul alil, are constanta de viteză mai mică, iar parametrii de activare au valori aproape duble. Rezultă că radicalul alil are o libertate de mișcare mult mai mare decît radicalul *n*-propil, permițîndu-i să producă o împiedicare sterică a solvatării deosebit de puternică. Această condiție este îndeplinită dacă radicalul alil adoptă o asemenea conformație încît volumul său de rotație în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ să fie minim, astfel că în timpul rotației să nu apară o interferență cu radicalii vecini, în starea de tranziție (fig. 5 și 6). Trecerea de la starea inițială la starea de tranziție este însoțită de o creștere mare a cerințelor sterice, care depind foarte mult de libertatea de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție. Din valorile parametrilor de activare cît și din valorile constantelor de viteză, se constată că radicalul benzil are o influență foarte puternică în seria nitrililor terțiari. Gruparea fenil a radicalului benzil fiind despărțită prin doi atomi de carbon saturați de funcțiunea nitril, efectul său inductiv se va transmite foarte slab, iar influența sa asupra vitezei de reacție va fi destul de mică. Scăderea mare a constantelor de viteză se datorește efectului steric mare al acestui radical. Deși de centrul de reacție, în cazul benzilizobutilfenilacetonitrilului (I, $R = CH_2C_6H_5$), sînt legați radicali voluminoși, după valorile mari ale parametrilor de activare reiese totuși că ei păstrează o libertate de mișcare destul de mare. Din această cauză, va avea loc o puternică împiedicare sterică a solvatării, care contribuie efectiv la micșorarea reactivității nitrilului. Radicalul benzil fiind însă mult mai voluminos decît radicalul alil și dispunînd de o libertate de mișcare destul de mare, influența sa asupra reactivității funcțiunii nitril va fi mult mai mare, așa cum se și

constată din valorile constantelor de viteză. Din tabela 19 se constată că constantele de viteză ale izobutildifenilacetonitrilului (I, $R = C_6H_5$) sînt de 2—3 ori mai mari decît ale benzilizobutilfenilacetonitrilului (I, $R = CH_2C_6H_5$), ceea ce arată că radicalul fenil, legat direct de carbonul din alfa, exercită în mod vizibil un efect inductiv atrăgător de electroni. Datorită aglomerării mari de grupări voluminoase

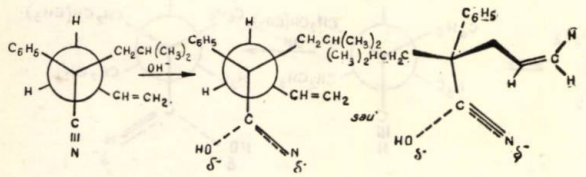


Fig. 5

în apropierea centrului de reacție, reactivitatea acestui nitril rămîne însă destul de mică. Este interesant de comparat comportarea izobutildifenilacetonitrilului (I, $R = C_6H_5$) cu cea a izopropilizobutilfenilacetonitrilului (I, $R = CH(CH_3)_2$ *. Prezența unei ramificări la carbonul 2 față de funcțiunea nitril în ambele cazuri produce o scădere foarte mare a constantelor de viteză. Diferența dintre efectele inductive ale celor doi radicali se manifestă puternic prin faptul că ter-

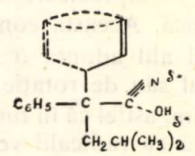


Fig. 6

menul substituit cu radicalul fenil are constantele de viteză de aproximativ două ori mai mari decît cel substituit cu radicalul izopropil.

Comparînd parametrii de activare pentru acești doi termeni, se constată valori mai mari ale entropiei de activare și ale entalpiei de activare pentru izobutildifenilacetonitril, ceea ce demonstrează că radicalul fenil are o libertate de mișcare mai mare decît radicalul izopropil, producînd o împiedicare sterică a solvatării mai puternică. Aceasta nu se traduce însă prin constante de viteză mai mici, deoarece intervine și efectul inductiv atrăgător de electroni a radicalului fenil care acționează în sens invers, și anume mărește reactivitatea funcțiunii-nitril.

* Pe baza unor observații calitative asupra hidrolizei unor nitrili terțiari substituiți cu radicali fenil și izopropil, G o e r n e r și H o l z c h u h [3] arată că acești radicali au aproximativ același efect.

Tabela 1

HIDROLIZA ETILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, h	x	$a - x$	$b - x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
0,75	0,0058	0,2422	0,9922	0,0316
1,50	0,0097	0,2383	0,9883	0,0247
2,25	0,0136	0,2344	0,9844	0,0253
				0,0272

Tabela 2

HIDROLIZA ETILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, h	x	$a - x$	$b - x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
0,25	0,0049	0,2431	0,9931	0,0800
0,50	0,0099	0,2381	0,9881	0,0818
0,75	0,0139	0,2341	0,9841	0,0775
1,00	0,0179	0,2301	0,9801	0,0788
1,25	0,0219	0,2261	0,9761	0,0749
				0,0786

Tabela 3

HIDROLIZA PROPILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, h	x	$a - x$	$b - x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
1,0	0,0106	0,2374	0,9874	0,0440
1,5	0,0168	0,2312	0,9812	0,0472
2,0	0,0221	0,2239	0,9759	0,0473
2,5	0,0268	0,2212	0,9712	0,0465
3,0	0,0316	0,2164	0,9664	0,0463
				0,0462

Tabela 4

HIDROLIZA PROPILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, h	x	$a - x$	$b - x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
2,0	0,0077	0,2403	0,9903	0,0952
4,0	0,0150	0,2330	0,9830	0,0944
6,0	0,0209	0,2271	0,9771	0,0890
8,0	0,0249	0,2231	0,9731	0,0905
				0,0922

Tabela 5

HIDROLIZA ALILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
0,5	0,0030	0,2450	0,9950	0,0203
1,5	0,0088	0,2392	0,9892	0,0222
2,5	0,0132	0,2348	0,9848	0,0212
3,5	0,0185	0,2295	0,9795	0,0171
				0,0209

Tabela 6

HIDROLIZA ALILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
0,25	0,0040	0,2440	0,9940	0,0650
0,50	0,0099	0,2381	0,9881	0,0818
0,75	0,0149	0,2331	0,9831	0,0832
1,00	0,0189	0,2291	0,9791	0,0801
1,25	0,0220	0,2260	0,9760	0,0753
1,50	0,0260	0,2220	0,9720	0,0749
				0,0767

Tabela 7

HIDROLIZA IZOPROPILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
1,5	0,0005	0,2475	0,9975	0,0013
3,0	0,0010	0,2470	0,9970	0,0013
4,5	0,0015	0,2465	0,9965	0,0013
6,0	0,0020	0,2460	0,9960	0,0013
				0,0013

Tabela 8

HIDROLIZA IZOPROPILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
2	0,0025	0,2455	0,9955	0,0051
4	0,0046	0,2434	0,9934	0,0047
6	0,0067	0,2413	0,9913	0,0047
				0,0048

Tabela 9

HIDROLIZA *SEC*-BUTILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
2,0	0,0038	0,2442	0,9942	0,0077
3,5	0,0067	0,2413	0,9913	0,0078
5,0	0,0096	0,2384	0,9884	0,0074
6,5	0,0129	0,2351	0,9851	0,0082
				0,0078

Tabela 10

HIDROLIZA *SEC*-BUTILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
1	0,0035	0,2445	0,9945	0,0142
2	0,0074	0,2406	0,9906	0,0149
3	0,0110	0,2370	0,9870	0,0152
4	0,0145	0,2335	0,9835	0,0152
5	0,0181	0,2299	0,9799	0,0153
				0,0150

Tabela 11

HIDROLIZA AMILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
2	0,0057	0,2423	0,9923	0,0117
3	0,0081	0,2399	0,9899	0,0111
4	0,0104	0,2376	0,9876	0,0108
5	0,0133	0,2347	0,9847	0,0111
				0,0112

Tabela 12

HIDROLIZA AMILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
1,0	0,0088	0,2392	0,9892	0,0362
1,5	0,0120	0,2360	0,9860	0,0333
2,0	0,0152	0,2328	0,9828	0,0320
2,5	0,0202	0,2278	0,9778	0,0344
3,0	0,0235	0,2245	0,9745	0,0337
				0,0339

Tabela 13

HIDROLIZA IZOBUTILDIFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
3	0,0020	0,2460	0,9960	0,0027
6	0,0031	0,2449	0,9949	0,0021
9	0,0042	0,2438	0,9938	0,0019
12	0,0053	0,2427	0,9927	0,0018
				0,0024

Tabela 14

HIDROLIZA IZOBUTILDIFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
0,5	0,0016	0,2464	0,9964	0,0128
1,0	0,0027	0,2453	0,9953	0,0109
1,5	0,0044	0,2436	0,9936	0,0119
2,0	0,0055	0,2425	0,9925	0,0112
2,5	0,0071	0,2409	0,9909	0,0117
				0,0117

Tabela 15

HIDROLIZA BENZILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
2	0,0005	0,2475	0,9975	0,0010
4	0,0010	0,2470	0,9970	0,0010
6	0,0015	0,2465	0,9965	0,0010
8	0,0020	0,2460	0,9960	0,0010
10	0,0025	0,2455	0,9955	0,0010
12	0,0030	0,2450	0,9950	0,0010
				0,0010

Tabela 16

HIDROLIZA BENZILIZOBUTILFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
3	0,0030	0,2450	0,9950	0,0041
5	0,0041	0,2439	0,9939	0,0034
7	0,0052	0,2428	0,9928	0,0031
9	0,0062	0,2418	0,9918	0,0029
				0,0034

Tabela 17

HIDROLIZA BUTILIZOBUTILFENILACETONITRILIULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, h	x	$a-x$	$b-x$	K_2
0	0	0,2480	0,9980	—
2	0,0127	0,2353	0,9853	0,0265
3	0,0200	0,2280	0,9780	0,0288
4	0,0263	0,2217	0,9717	0,0284
5	0,0316	0,2164	0,9664	0,0289
				0,0281

Tabela 18

ENTALPIILE ŞI ENTROPIILE DE ACTIVARE LA 99,8°C

Seria	$C_6H_5-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle CH_2CH(CH_3)_2}{\overset{|}{C}}}-C\equiv N$		$C_6H_5-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}}-C\equiv N$	
R	ΔH^* kcal.mol^{-1}	ΔS^* u.e.	ΔH^* kcal.mol^{-1}	ΔS^* u.e.
H	13,8	—43,1	14,43	—38,8
C_2H_5	15,9	—39,8	10,0	—51,7
n-C_3H_7	10,9	—52,2	11,5	—48,8
n-C_5H_{11}	17,9	—36,2	18,1	—30,7
izo-C_3H_7	21,2	—31,6	19,7	—31,0
sec-C_4H_9	13,3	—49,2	20,1	—29,9
$CH_2CH=CH_2$	21,1	—26,4	8,9	—54,6
$CH_2C_6H_5$	19,8	—35,8	14,5	—39,7
C_6H_5	25,9	—17,8	—	—

Bibliografie

1. Sperber, N., Papa, D. şi Schwenck, E. În: J. Am. Chem. Soc. **70**, 1948, p. 3 091.
2. Tsai, L., Miwa, T. şi Newman, M. S. În: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 2 530.
3. Goerner, G. L. şi Holzchuh, A. A. În: J. Org. Chem. **23**, 1958, p. 1 346.
4. Goerner, G. L. şi Workman, W. R. În: J. Org. Chem. **19**, 1954, p. 37.
5. Jacobs, R. L. şi Goerner, G. L. În: J. Org. Chem. **21**, 1956, p. 837.

Tabela 19

CONSTANTELE DE VITEZĂ PENTRU HIDROLIZA ALCALINĂ A FENILACETONITRILILOR α-SUBSTITUIŢI ŞI α,α-DISUBSTITUIŢI

Seria	$C_6H_5-\underset{\underset{R}{\vert}}{C}(CH_2CH(CH_3)_2)-C\equiv N$		$C_6H_5-\underset{\underset{R}{\vert}}{C}(H^*)-C\equiv N$	
R	$k^{99,8}$ l. $mol^{-1}.h^{-1}$	k^{117} l. $mol^{-1}.h^{-1}$	$k^{99,8}$ l. $mol^{-1}.h^{-1}$	k^{117} l. $mol^{-1}.h^{-1}$
C_2H_5	0,0272	0,0786	0,316**	0,600**
n-C_3H_7	0,0462	0,0922	0,121	0,250
n-C_4H_9	0,0281	—	0,082	0,256
n-C_5H_{11}	0,0112	0,0339	0,138**	0,423**
H	0,095	0,225	0,505	1,222
izo-C_3H_7	0,0013	0,0048	0,013	0,044
sec-C_4H_9	0,0078	0,0150	0,013	0,045
$CH_2CH=CH_2$	0,0209	0,767	0,199	0,353
$CH_2C_6H_5$	0,0010	0,0034	0,189	0,468
C_6H_5	0,0024	0,0117	—	—

* Valorile constantelor de viteză au fost determinate anterior [10]
** Valorile constantelor de viteză au fost determinate anterior [9].

6. Bonner, W. A. şi Greenlee, T. W. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 3 336.
7. Arcus, C. L., Kenyon, J. şi Levin S. În: J. Chem. Soc. nr. 2 1951, p. 407.
8. Angelescu, E., Vasiliu G. şi Rădvan, S. În: Bull. Soc. Scient. Acad. Roum. **XXII**, 1939, p. 220.
9. Angelescu, E., Vasiliu, G. şi Zăvoianu, D. În: Rev. Chim. Acad. R.P.R., **7**, 1962, p. 655.
10. Angelescu, E., Vasiliu, G. Zăvoianu, D. şi Nan, F. În: Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R. **9**, 1961, p. 459.
11. Petersen, R. C. În: J. Org. Chem., **29**, 1964, p. 3 133.
12. Kakiuchi, H. şi Tanaka, Y. În: J. Org. Chem. **31**,1966,p.1 559.
13. Price, F. P. jr. şi Hammett, L. P. În: J. Am. Chem. Soc. 1941, p. 2 387.
14. Taft, R. W. jr. În: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 4 534.
15. Taft, R. W. jr., Cap. 13 din cartea « Prostranstvennîe effektî v organiceskoi himii », I.L., Moskva, 1960, p. 658, 673.
16. Delpuech, J. J. În: Bull. Soc. Chim. France, nr 5, 1966, p. 1 611.
17. Eliel, E. Cap. 2, « Prostranstvennîe effektî v organiceskoi himii », I.L., Moskva, 1960, p. 65.
18. Hammond, P. A. şi Hogle, G. J. În: J. Am Chem. Soc. **77**, 1955, p. 338.
19. Newman, M. S. În: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 787.
20. Brown, G. şi Cahn, J. În: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 2 939.
21. Baddeley, G., Rasburn, J. W. şi Rose, R., În: J. Chem. Soc. nr. 9 1958, p. 3 168.
22. Landais, J. şi Prevost, Ch. În: Bull. Soc. Chim. France nr. 10, 1965, p. 2 982.
23. Chapman, N. B., Shorter, J. şi Utley, J. P. H. În: J. Chem. Soc. nr. 2, 1963, p. 1 291.
24. Bowden, K., Chapman, N. B. şi Shorter, J. În: J. Chem. Soc. nr. 11, 1963, p. 5 239.
25. Bowden, K., Chapman, N. B. şi Shorter, J. În: J. Chem. Soc. nr. 9, 1964, p. 3 370.
26. Ingold, C. K. Mehanizm reakţii i stroenie organiceskih soedinenii, Moskva, I.L., 1959.
27. Angelescu, E., Vasiliu, G. şi Zăvoianu, D. Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R. **10**, 1962, p. 317.
28. Newman, M. S. cap. 4 din cartea « Prostransvennîe effektî v organiceskoi himii » I.L., Moskva, 1960, p. 221.
29. Sudborough, J. J., Gittins, J. M. În: J. Chem. Soc., **95**, 1909, p. 315.
30. Zăvoianu, D. Analele Univ. Buc., Seria ştiinţele naturii, XII, **41**, 1963, p. 167.

C. Predoiu

CATALIZATORI NEPLATINICI
PENTRU OXIDAREA AMONIACULUI LA OXID DE AZOT

Pentru oxidarea catalitică a amoniacului la oxid de azot, în fabricile de acid azotic se folosește drept catalizator platina, aliată cu alte metale platinice, de cele mai multe ori rodiu.

Utilizarea pe scară mare a acestui catalizator se explică prin activitatea lui înaltă chiar la viteze volumetrice foarte mari (catalizatorul se folosește în formă de trei site suprapuse pentru presiunea atmosferică și 16 site pentru oxidarea la presiuni mari), realizînd un grad de transformare a amoniacului la oxid de azot de 96% cît și printr-o mare stabilitate la otrăvire, stabilitate în timp etc. Timpul normal de folosire a unei site de platină este de un an. Folosirea lor mai îndelungată duce la mărirea pierderilor de platină, prin antrenarea acesteia de către gaze sub formă de pulbere foarte fină. Retopirea și fabricarea sitelor constituie un proces foarte dificil. Dat fiind și prețul foarte ridicat al acestor catalizatori, apare pe deplin justificat interesul acordat de numeroși cercetători problemei găsirii unor catalizatori neplatinici pentru oxidarea amoniacului la oxizi de azot.

Primele încercări în acest domeniu au fost făcute în Germania, în timpul primului război mondial. Din cauza rezultatelor nesatisfăcătoare, după terminarea războiului fabricile respective au trecut din nou pe catalizator platinic. Totuși, problema nu a fost abandonată și se cunosc în literatura de specialitate date experimentale obținute de numeroși cercetători [1—19]. Încă de atunci au apărut clar complexitatea problemei și greutatea obținerii unui catalizator activ și totodată suficient de stabil, datorită condițiilor grele în care trebuie să lucreze catalizatorul respectiv — temperaturi foarte ridicate (850°C), mediu oxidoreductor etc.

Dintre catalizatorii studiați, cei mai activi s-au dovedit a fi cei preparați din oxid de fier, activați cu diverse adaosuri. Sistemul format din oxizii $Fe_2O_3 - Mn_3O_4 - Bi_2O_3$ dă randamente de 94—96%. După cîtva timp de funcționare, acești catalizatori își pierd activitatea, gradul de transformare micșorîndu-se sub 90%. Dezactivarea lor este consecința proceselor fizico-chimice care au loc în catalizator, la temperatură relativ înaltă de reacție. O activitate deosebit de ridicată au dovedit, de asemenea, catalizatorii preparați pe bază de oxid de cobalt, cu adaosuri diferite ca activatori: Al_2O_3 [14], Ga_2O_3 [8], CuO [12].

În această problemă o cercetare multilaterală au întreprins Kurin, Zaharov și alții [15,16], care au studiat activitatea diferiților oxizi metalici și a amestecurilor lor în reacția de oxidare a amoniacului la oxid de azot în diverse condiții de presiune, temperatură, viteză volumetrică etc. Acești autori au încercat să găsească o corelație între valoarea activității și valoarea și semnul semiconductivității oxizilor, între activitatea și culoarea catalizatorului. Cercetările întreprinse de ei au arătat că cei mai activi catalizatori sînt oxizii semiconductori de tip *p*.

Ei au stabilit următoarea succesiune în ordinea activității: $p >$ izolatori $> n$, adică semiconductorii electronici (tip *n*) sînt mai puțin activi decît oxizii izolatori, care, la rîndul lor, sînt mai puțin activi decît oxizii semiconductori de tip *p*. Giordano și alții [3] au stabilit aceeași succesiune a activității diverșilor oxizi metalici, în reacția de formare a N_2O din NH_3. Și unii și alții afirmă că oxizii de culori intense, întunecate, sînt mai activi decît cei albi sau numai ușor coloraţi. Aceste fapte experimentale pot fi de un mare ajutor atunci cînd se studiază mecanismul reacției, deoarece ele pledează în favoarea importanței determinante a factorului electronic în această reacție catalitică.

În acest articol nu se aprofundează mecanismul reacției de oxidare a amoniacului, ci se amintește doar că teoria oxidării și reducerii succesive a catalizatorului este infirmată de încercările făcute cu atomi marcați, introduși în rețeaua oxidului catalizator sau în gazele reactante [10].

Din cauza activității reduse și a sensibilității foarte mari la otrăvire a catalizatorilor neplatinici pe bază de oxizi metalici, s-a propus mai demult [17] conducerea reacției de oxidare a amoniacului în două trepte. În prima treaptă se utilizează un catalizator format dintr-o sită de platină sau un aliaj platină-rodiu, iar în a doua treaptă un strat de catalizator neplatinic. Propunerea a fost reluată în ultimul an în R. P. Polonă [5, 7]. În aceste țări problema se află în stadiul de experimentare industrială. După unii autori polonezi [7], în acest fel se obține un grad de transformare de 96—97%, sistemul este stabil în timp, iar catalizatorul neplatinic poate fi folosit cel puțin doi ani.

Procedeul care folosește simultan cele două tipuri de catalizatori duce la micșorarea necesarului de platină și deci la reducerea pierderilor acesteia. Totuși, el nu rezolvă problema înlocuirii totale a platinei. Catalizatorul neplatinic folosit atît în R. P. Polonă cît și în U.R.S.S. este preparat din oxid de fier (Fe_2O_3), activat cu oxid de crom (6—9% Cr_2O_3). În R. P. Polonă, pentru îmbunătățirea proprietăților fizice, în catalizator se adaugă grafit în propor-

ţie de aproximativ 2%. În R.D.G., în anul 1959 se folosea un catalizator format din oxid de cobalt cu adaos de 10% Al_2O_3. Pînă în prezent nu au fost publicate date asupra comportării acestuia după o exploatare mai îndelungată.

În cercetările efectuate de autor s-a urmărit găsirea unui catalizator al reacţiei de oxidare a amoniacului la oxid de azot cu activitate egală sau apropiată de cea a catalizatorului platinic. Pentru aceasta s-a pornit de la compoziţia cunoscută a catalizatorului format din oxid de fier activat cu oxid de crom, căutîndu-se mărirea activităţii acestuia prin adaosuri de oxizi ai metalelor grele (Mn, Bi, V, Co). În a doua parte a cercetărilor s-a studiat influenţa modului de preparare a oxidului de cobalt asupra activităţii lui în reacţia de oxidare a amoniacului la oxid de azot, pornindu-se de la datele din literatura de specialitate care arată că activitatea acestuia este foarte ridicată [8, 12, 15, 16].

În această lucrare sînt expuse numai rezultatele privind acţiunea activatoare a oxidului de cobalt asupra catalizatorului Fe_2O_3—Cr_2O_3, precum şi datele privind activitatea oxidului de cobalt pur în reacţia de oxidare a amoniacului la oxid de azot. Adaosul de oxid de mangan, oxid de bismut şi oxid de vanadiu nu a mărit activitatea nici a amestecului Fe_2O_3—Cr_2O_3, nici a oxidului de cobalt.

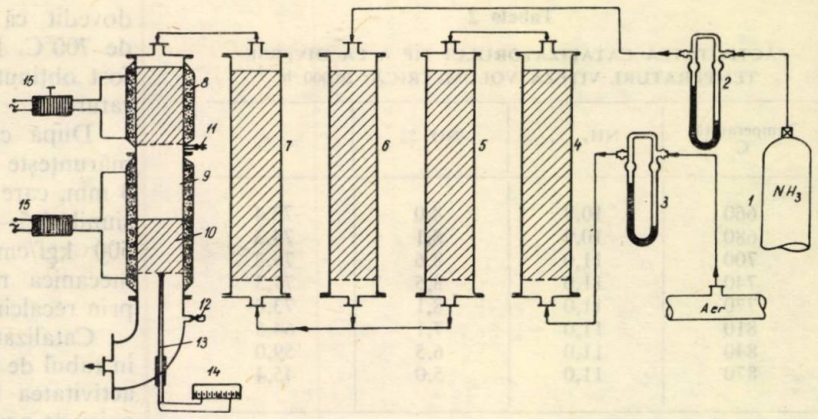


Fig. 1. Instalaţie de laborator pentru conversia amoniacului la oxid de azot:
1 — butelie cu amoniac lichid; *2,3* — fluometre pentru NH_3 şi aer; *4* şi *5* — filtre pentru aer cu $CaCl_2$ şi silicagel; *6* — filtru pentru amoniac cu cărbune activ; *7* — coloană pentru amestecare; *8* — preîncălzitor; *9* — tub de cuarţ; *10* — strat de catalizator; *11, 12* — ştuţuri de probă; *13* — termocuplu Pt-Pt, Rh; *14* — milivoltmetru; *15* — autotransformatoare.

Partea experimentală

a) *Descrierea instalaţiei*

Experienţele au fost efectuate în instalaţia de laborator redată în figura 1. Aerul, luat din reţeaua de aer comprimat a uzinei, cu debitul măsurat cu ajutorul fluometrului, se purifică şi se usucă, trecîndu-l prin doi cilindri *4* şi 5 umpluţi cu clorură de calciu şi silicagel. După purificare şi uscare, aerul intră în camera de amestec cu amoniacul. Amoniacul luat dintr-o butelie de amoniac lichid se purifică de urmele de ulei prin trecere peste un strat de cărbune activ *6*, după care se amestecă cu aerul în cilindrul *7*. Pentru o mai bună amestecare, cilindrul *7* este umplut cu inele Raschig mici. Amestecul amoniac-aer se preîncălzeşte în cilindrul *8*, apoi trece prin stratul de catalizatori *10*, aşezat într-un tub de cuarţ cu diametrul de 20 mm pe o sită ceramică. Temperatura sistemului se măsoară cu un termocuplu din platină, platină-rodiu, aşezat imediat sub sita-suport ceramică şi legat cu un milivoltmetru. Preîncălzirea gazelor şi aducerea catalizatorului la temperatura de reacţie se fac cu rezistenţe electrice, alimentate de la reţea prin intermediul unor autotransformatoare reglabile de laborator.

Conţinutul de amoniac în amestecul aer-amoniac şi conţinutul de oxid de azot în gazele nitroase după catalizator se determină prin metoda baloanelor vidate [20]. Probele de gaze se iau înainte şi după trecerea lor prin stratul de catalizator. Gradul de transformare al amoniacului în oxid de azot se determină prin raportul:

$$\alpha = \frac{\%\,NO \times 100}{\%\,NH_3}$$

b) *Prepararea catalizatorului*

S-a determinat experimental activitatea catalizatorilor cu compoziţia chimică redată în tabela 1.

Pentru prepararea catalizatorului s-au folosit următoarele materii prime: bicromat de potasiu, sulfat feric şi feros şi azotat de cobalt. În cîteva experienţe la prepararea catalizatorului s-a folosit, în loc de sulfat feros şi feric, oxid roşu de fier, fără să se observe vreo schimbare în activitatea acestuia.

Prepararea catalizatorului s-a făcut în modul următor:

Bicromatul de potasiu s-a redus cu sulfat feros conform reacţiei:

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 6\,FeSO_4 = K_2SO_4 + \\ + Cr_2(SO_4)_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

După reducerea bicromatului de potasiu se adaugă cantitatea corespunzătoare de sulfat feric şi azotat de cobalt, şi se face precipitarea cu hidroxid de potasiu sau carbonat de potasiu pînă la un $pH = 8—8{,}5$. Precipitatul obţinut se spală cu apă distilată pînă la îndepărtarea completă a ionilor NO_3^- şi SO_4^{2-}. După spălare precipitatul se usucă în etuvă la 105°C şi se calcinează. Calcinarea s-a făcut la diverse temperaturi cuprinse între 600 şi 900°C. Experienţele au

Tabela 1

COMPOZIŢIA CATALIZATORILOR STUDIAŢI, %

Componenţi	Tipul catalizatorului			
	A	B	C	D
Fe_2O_3, %	91	88	85	82
Cr_2O_3, %	9,0	9,0	9,0	9,0
Co_3O_4, %	—	3	6	9

Tabela 2

ACTIVITATEA CATALIZATORULUI TIP A LA DIVERSE TEMPERATURI. VITEZĂ VOLUMETRICĂ: 20 000 h^{-1}

Temperatură, °C	NH_3, %	NO, %	α, %
660	10,9	8,0	73,4
680	10,9	8,1	74,3
700	11,0	8,6	78,2
740	11,0	8,5	77,3
770	11,0	8,1	73,6
810	11,0	7,1	64,5
840	11,0	6,5	59,0
870	11,0	5,0	45,4

Tabela 3

ACTIVITATEA CATALIZATORULUI TIP B LA DIVERSE TEMPERATURI. VITEZĂ VOLUMETRICĂ: 20 000 h^{-1}

Temperatură, °C	NH_3, %	NO, %	α, %
670	10,8	7,2	66,0
700	10,8	8,4	78,0
740	10,5	6,6	82,0
800	10,8	8,6	79,5
890	10,8	8,3	77,0
920	10,8	7,7	71,0
850	9,8	6,8	69,5
810	9,8	6,4	65,5
800	9,8	6,0	61,3
690	9,8	5,8	59,2

Tabela 4

ACTIVITATEA CATALIZATORULUI TIP C LA DIVERSE TEMPERATURI. VITEZA VOLUMETRICĂ: 20 000 h^{-1}

Temperatură, °C	NH_3, %	NO, %	α, %
590	10,4	9,0	86,5
620	10,8	8,8	81,5
640	10,8	9,6	89,0
680	10,6	9,6	90,5
690	10,4	9,7	93,3
720	10,4	9,4	90,3
750	10,4	8,9	85,7
790	10,4	8,5	81,5
820	10,4	8,0	77,0
840	10,4	7,4	71,0
860	10,4	7,0	67,0

Tabela 5

ACTIVITATEA CATALIZATORULUI TIP D LA DIVERSE TEMPERATURI. VITEZA VOLUMETRICĂ: 20 000 h^{-1}

Temperatura, °C	NH_3, %	NO, %	α, %
640	10,9	7,8	71,5
660	10,9	8,0	73,4
680	10,9	8,1	74,3
700	11,0	8,6	78,1
740	11,0	8,5	77,3
770	11,0	8,4	76,4
810	11,0	7,1	64,5
840	11,0	6,5	59,0
870	11,0	5,9	53,6

dovedit că temperatura optimă de calcinare este de 700°C. Rezultatele expuse în această lucrare, au fost obținute cu probele calcinate la această temperatură.

După calcinare, amestecul de oxizi obținut se mărunțește fin și se presează în discuri cu grosimea de 3 mm, care apoi sînt mărunțite în granule cu dimensiunile 2,5—3,5 mm. Presiunea de presare nu a depășit 500 kgf/cm². Granulele obținute au o rezistență mecanică redusă, proprietate care se ameliorează prin recalcinare la aceeași temperatură.

Catalizatorii astfel preparați au fost introduși în tubul de cuarț pe sita ceramică și li s-a determinat activitatea în reacția de oxidare a amoniacului la oxizi de azot la diverse temperaturi.

Experiențele s-au efectuat la viteze volumetrice apropiate de vitezele volumetrice din aparatele industriale.

c) *Rezultate și discuții*

Rezultatele experimentale obținute, arată variația gradului de transformare a amoniacului în oxid de azot în funcție de temperatură, pe catalizatorii neplatinici formați din amestecul de oxid de fier și oxid de crom activați cu oxid de cobalt (tabelele 2, 3, 4 și 5) și pe oxidul de cobalt pur (tabelele 6, 7, 8), iar în tabela 9 sînt prezentate rezultatele obținute cu un catalizator format din oxid de cobalt cu un adaos, de 2% oxid de mangan.

După cum se observă din datele prezentate în tabelele 2—5, oxidul de cobalt, în anumite concentrații, are o acțiune activatoare asupra amestecului de oxid de fier și crom. Astfel, cel mai activ s-a dovedit a fi catalizatorul tip C, care conține 6% CO_3O_4. Catalizatorul cu 3% CO_3O_4 și 9% CO_3O_4, s-a dovedit a fi practic la fel de activ ca și catalizatorul fără acest adaos.

Timpul și posibilitățile de experimentare nu au permis stabilirea unei dependențe riguroase între activitate și conținutul de oxid de cobalt în amestec. Din datele experimentale prezentate rezultă existența unui maxim al activității catalizatorului în funcție de conținutul de cobalt, în condițiile de experimentare stabilite de autori. Activitatea catalizatorului se modifică substanțial cu temperatura. La temperaturi mici (sub 550°C) gazele rezultate la trecerea peste catalizator conțin amoniac, oxid de azot și vapori de apă. La temperaturi mari (peste 850°C), procentul de oxid de azot scade, ca urmare a descompunerii termice a amoniacului, cu formare de azot și hidrogen, care se oxidează rapid pe suprafața catalizatorului. De asemenea, tot la temperaturi ridicate au loc procese fizico-chimice, care duc la modificări structurale ale catalizatorului și, în final, la dezactivarea lui.

Din cele menționate rezultă existența unei temperaturi optime în activitatea catalizatorului. Pentru amestecul de oxizi studiat de autor, temperatura optimă este cuprinsă între 680 și 720°C. Aceste date confirmă rezultatele obținute în alte lucrări de cercetare a activității catalizatorilor neplatinici în reacția de oxidare a amoniacului la oxizi de azot. După cum se observă din tabela 3, această micșorare a activității este ireversibilă cînd temperatura la care este supus catalizatorul depășește 900°C.

Nu s-au făcut încercări de determinare a grosimii optime a stratului de catalizator, deoarece în majoritatea lucrărilor publicate în acest domeniu se afirmă că înălțimea optimă a stratului de catalizator este cuprinsă între 4 și 6 cm.

O altă serie de catalizatori cercetați sînt catalizatorii de oxid de cobalt, preparați din diverse materii prime.

În literatura de specialitate se găsesc date numeroase referitoare la activitatea catalitică a oxidului de cobalt în reacția de oxidare a amoniacului [8, 12].

La cercetarea acestei serii de catalizatori s-a urmărit determinarea influenței modului de preparare a catalizatorului asupra activității oxidului de cobalt fără adaosuri, în condiții apropiate de acelea în care funcționează elementele de oxidare industrială.

Catalizatorii s-au preparat prin precipitarea cobaltului din soluții de azotat cu hidroxid, carbonat și oxalat de potasiu. Precipitatele obținute s-au spălat cu apă distilată pînă la îndepărtarea completă a ionului NO_3^-, după care s-a uscat în etuvă, și apoi s-au calcinat la temperatura de 700°C. După calcinare și mărunțire, pulberea obținută s-a presat în discuri, care s-au spart la granulația de 3—4 mm. Pentru mărirea rezistenței mecanice, după presare, catalizatorul s-a calcinat din nou la 700°C.

Rezultatele obținute sînt redate în tabelele 6—8.

Adaosurile de oxid de crom, oxid de mangan, oxid de bismut și oxid de vanadiu în oxidul de cobalt, au o acțiune defavorabilă asupra activității acestuia. Din această serie se prezintă numai tabela 9, din care rezultă că adaosul de 2% oxid de mangan mărește temperatura de inițiere a reacției de oxidare a amoniacului la oxid de azot la 780°C, cînd activitatea catalizatorului este maximă (91,2% randament) și scade apoi cu creșterea temperaturii.

Concluzii

Din cercetările efectuate de autor rezultă că singurul catalizator neplatinic care poate concura cu cel platinic în reacția de oxidare a amoniacului este oxidul de cobalt fără adaosuri. Ceilalți catalizatori pot înlocui numai parțial platina, pentru obținerea unor randamente satisfăcătoare necesitînd prezența unei site sau chiar a două site de platină în elementul de ardere.

Pentru a aprecia aplicabilitatea industrială a oxidului de cobalt drept catalizator al reacției de oxidare a amoniacului la oxid de azot, trebuie efectuate încercări de durată mai mare, pentru a determina existența lui în timp. Durata maximă de încercare în cercetările efectuate a fost de 6 zile cîte 8 ore pe zi, instalația pornindu-se dimineața și oprindu-se la terminarea schimbului.

Caracterizarea mai completă a catalizatorilor studiați de autor va necesita ca în cercetările viitoare să se ia în considerare și aspectele următoare:

— Determinarea rezistenței în timp a catalizatorului preparat din oxid de cobalt pur.

— Determinarea cauzelor dezactivării lui în timp, și anume dacă acesta este rezultatul unor modificări

Tabela 6

ACTIVITATEA CATALITICĂ A OXIDULUI DE COBALT OBȚINUT PRIN DESCOMPUNEREA OXALATULUI. VITEZA VOLUMETRICĂ: 20 000 h^{-1}

Temperatură, °C	NH_3, %	NO, %	α, %
540	10,2	9,2	90,2
600	10,1	9,4	93,0
650	10,2	9,6	94,0
710	10,2	9,5	93,0
740	10,2	9,3	91,2
780	10,2	9,1	89,0
800	10,2	9,0	88,3
820	10,2	8,9	87,3
860	10,2	8,7	85,3

Tabela 7

ACTIVITATEA CATALITICĂ A OXIDULUI DE COBALT OBȚINUT PRIN DESCOMPUNEREA CARBONATULUI. VITEZA VOLUMETRICĂ: 20 000 h^{-1}

Temperatură, °C	NH_3, %	NO, %	α, %
500	9,7	9,0	92,8
520	9,7	9,2	95,0
540	9,4	9,0	95,8
560	9,3	9,0	96,8
580	9,4	9,1	96,8
600	9,4	9,1	96,8
620	9,4	9,1	96,8
640	9,4	9,1	96,8
660	9,4	9,1	96,8
690	9,4	8,8	93,7
700	9,4	8,7	92,6
740	10,1	8,8	87,1
560	9,3	9,0	96,8
590	9,3	9,0	96,8
600	9,3	9,0	96,8

Tabela 8

ACTIVITATEA CATALITICĂ A OXIDULUI DE COBALT OBȚINUT PRIN PRECIPITARE CU KOH. VITEZA VOLUMETRICĂ: 20 000 h^{-1}

Temperatură, °C	NH_3, %	NO, %	α, %
600	8,9	8,6	96,7
640	10,2	9,9	97,0
720	10,4	10,2	98,0
780	10,4	9,8	94,0

Tabela 9

ACTIVITATEA CATALIZATORULUI FORMAT DIN OXID DE COBALT CU ADAOS DE 2% OXID DE MANGAN. VITEZA VOLUMETRICĂ: 20 000 h^{-1}

Temperatură, °C	NH_3, %	NO, %	α, %
780	10,2	9,3	91,2
800	10,2	9,1	89,3
840	10,2	8,9	87,2
860	10,2	8,7	85,3
880	10,2	8,3	81,4

structurale sau chimice sau rezultatul otrăvirii lui de către impuritățile conținute în amestecul amoniac-aer.

— Stabilirea modalității de a reactiva catalizatorul în însuși elementul de ardere pentru a prelungi durata de exploatare la minimum un an. În acest caz utilizarea oxidului de cobalt ar fi foarte avantajoasă, deoarece catalizatorul uzat ar constitui materia primă pentru prepararea catalizatorului proaspăt.

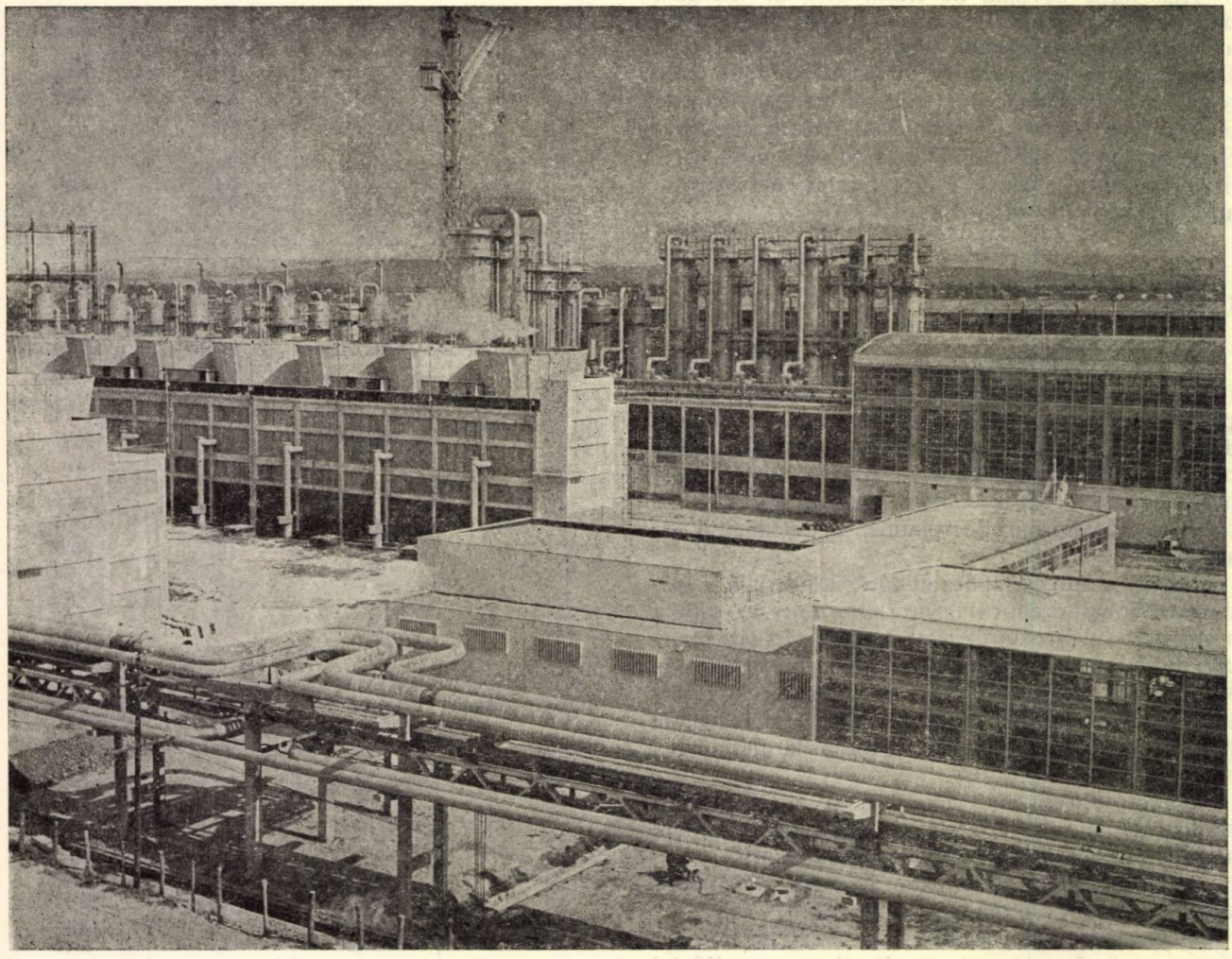
— Construirea unui nou tip de element de oxidare care să permită menținerea condițiilor optime de temperatură și să evite creșterea acesteia la valori care grăbesc dezactivarea în timp a catalizatorului.

Bibliografie

1. Ivanov, D, Petrova. K. În: Tejka Promîşlennost, **8**, nr. 2, 1959, p. 22—24.
2. Patent japonez nr. 10771, 24.12.1956.
3. Giordano, N. ş.a. În: Chimica e Industria, **45**, nr. 1, 1963, p. 15—22.
4. Ivanov, D. ş.a. În: Tejka Promîşlennost, **8**, nr. 5, 1959, p. 16—19.
5. Mozgaj, W. ş.a. În: Przem. Chem., **43**, nr. 1, 1964, p. 22—24.
6. Epstein, N. A. ş.a. În: Dokl. Akad. Nauk, **122**, 1958, p. 874.
7. Pluta, J. şi Blasiak, E. În: Przem. Chem., **42**, nr. 7, 1964, p. 354—356.
8. Szigeti, G. În: Vesz. veg. eg. Közl, **7**, nr. 1, 1963, p. 35—39.
9. Knev, S. şi Klissurski, D. În: Izv. fiz. inst. a A.N.E.B., **9**, nr. 2, 1962, p. 57—72.
10. Roiter, W. A. Actes du deuxième Congrès International de Catalys, Paris, Ed. Techn., 1960.
11. Patent cehoslovac nr. 103031, 15.09.1961.
12. Bliznakov, G. şi Klissursky, D. În: Z. Anorg. Allgem. Chem. **323**, nr. 1—2, 1963, p. 89—96.
13. Mirev, D. Cristev,M. În: Izv. Inst. Obşcea i Neorg. Him., **1**, 1963, p. 117—123.
14. Hawliczek, J. şi Malik, J. În: Roczn. Chem., **36**, nr. 11, 1962, p. 1 713—1 715.
15. Kurin, N. P. şi Zaharov, M. S. În: Izv. Visşih Ucebn. Zav. Himia i Him. Tehnol., **3**, nr. 1, 1960, p. 141—145.
16. Kurin. N. P. ş.a. Trudî I-ovo mejvuz soveşce. pokataliz. Ed. I, partea a II-a, Ed. Univ., Mokova, 1962, p. 215—241.
17. Epstein, D. A. şi Tkacenko, N. M. În: J. Prikl. Him., **11**, 1938, p. 5.
18. Scott, W. W. În: Ind. Eng. Chem. **16**, 1924, p. 75.
19. Scott, W. W. şi Leech, W. B. În: Ind. Eng. Chem., **19**, 1927, p. 170.
20. *** Trudî GHIAP. Analiticeskii kontrol proizvodstv. azotnoi promîşlennosti ed. 5, 1959, p. 32.

Lucrările experimentale au fost efectuate în laboratorul de cercetări al Combinatului chimic-Făgăraş de grupa de tehnologie anorganică.

▲▲▲ ▲▲▲



Combinatul chimic — Craiova. Vedere parțială.

D. Leaua

CALITATEA CONCENTRATELOR DE METALE NEFEROASE ÎN LUMINA NOILOR TEHNOLOGII DE EXTRACȚIE A METALELOR

Metalurgia neferoasă a înregistrat în special în anii șesenalului progrese importante, ca urmare a politicii economice profund științifice a partidului nostru, legată de valorificarea resurselor naturale.

Extracția aluminiului din bauxitele indigene — prima fază alumina la uzina din Oradea și a doua fază la Slatina — instalația de prelucrare a concentratelor plumboase și zincoase de la Copșa Mică, instalația de topire în suspensie a concentratelor cuproase de la Baia Mare, uzina de prelucrare a deșeurilor de metale neferoase de la București sînt exemple concludente. Unitățile respective sînt dotate cu o tehnică avansată, rivalizînd cu cele mai moderne din lume, asigurînd o productivitate ridicată a muncii, condiții bune de muncă și costuri de prelucrare sensibil scăzute față de vechile tehnologii.

Și în perioada cincinalului, hotărîrile celui de-al IX-lea Congres al P.C.R. prevăd dezvoltarea în continuare a metalurgiei neferoase în concordanță cu noile dezvoltări ale sectorului minier. Creșterea cu circa 45% a extracției de minereuri neferoase reclamă extinderi și dezvoltări la uzinele existente pentru a putea prelua întregul volum de concentrate.

Eficacitatea noilor instalații de extracție a metalelor neferoase este în strînsă legătură cu calitatea concentratelor.

Ca linie generală concentratele miniere trebuie să fie constituite într-o proporție cît mai mare din metalul de bază și, implicit, conținuturi cît mai scăzute de elemente nedorite, care constituie impuritățile.

Ridicarea conținutului în metalul de bază este dependentă de compusul chimic în care se găsește metalul respectiv.

În țara noastră metalele neferoase de bază (Pb, Zn, Cu) se găsesc sub formă de sulfuri.

În tabela 1, în concordanță cu formula chimică a sulfurilor, se arată concentrația maximă din metalul de bază, atunci cînd compusul respectiv este în stare curată.

În cazul concentratelor cuproase din țara noastră mineralul predominant este calcopirita.

Este cunoscut faptul că minereurile sînt, în general, complexe, respectiv compușii sulfuroși ai metalelor neferoase nu se găsesc separați, ci în mai toate cazurile se găsesc împreună compușii a două sau chiar trei elemente — dintre cele de bază — proporțiile fiind variabile, de la o mină la alta. De asemenea, conținutul de metale neferoase în minereu este destul de scăzut, nedepășind în cele mai bune cazuri 3—4%.

O separare industrială pe sorturi pînă la concentrația corespunzătoare compusului chimic este deci, dacă nu imposibilă, în orice caz cu costuri ridicate și cu pierderi metalice apreciabile.

Ținînd seamă de costurile de extracție și de preparare, pe de o parte, și de cele de extracție metalurgică, pe de altă parte, un studiu comun al celor două sectoare ar putea stabili pînă la ce conținut metalic în diferite concentrate poate fi înaintată faza de preparare pentru ca în totalitate costurile să fie cît mai scăzute, ținînd cont de posibilitățile tehnice actuale. În cele ce urmează se vor arăta cîteva considerente care pledează în favoarea ridicării conținutului din metalele de bază în concentrate, respectiv diminuarea elementelor care însoțesc metalul de bază.

Concentrate cuproase

Analiza medie a unor sorturi recepționate în trimestrul II 1966 indică compozițiile redate în tabela 2.

Dintre elementele însoțitoare, în afara sulfului, din care o mare parte este legat de cupru, preponderent este fierul, care în procesul de extracție metalurgică este eliminat sub formă de zgură ca silicat.

Rezultă, deci, că cantitatea de zgură și implicit volumul pierderilor de metale utile antrenate cu aceasta, depind de conținutul de fier din concentrate. În funcție de tipul zgurelor uzuale în diferite tehnologii

Tabela 1

Denumirea concentratului	Mineralul de bază din concentrat	Formula chimică	Conținutul maxim de metal, %		
			Cu	Pb	Zn
Concentrat cupros	calcopirită	$CuFeS_2$	34,5		
Concentrat cupros	covelină	CuS	66,5		
Concentrat cupros	calcozină	Cu_2S	80,0		
Concentrat plumbos	galenă	PbS		86,7	
Concentrat zincos	blendă	ZnS			67,0

Tabela 2

Sortul	Elementele, %							
	Cu	S	Pb	Zn	Fe	SiO_2	Al_2O_3	CaO
Baia Sprie	22—23,5	34,5—35	2,5	5,1	28,5	3,7	0,40	0,03
Nistru	17,7—20,7	38,1—39,5	3,2	4,1	31,5	2,4	0,55	0,05
Ilba	16—17,5	36,5—38	10,5	10,5	27	2,3	0,35	0,04
Leşul Ursului	12,3—12,6	42,7—43	1,7	5,3	36	1,0	0,12	0,05

de prelucrare a concentratelor cuproase se pot calcula pierderile metalice antrenate corelate cu volumul acestora.

a. În tehnologia veche de prelucrare cu schema prăjire parţială, aglomerare, topire în cuptor cu cuvă sînt uzuale zgurele care conţin în jur de 38% FeO şi 29% SiO_2.

Trecerea fierului la oxid de fier, ţinînd cont de greutăţile atomice, este în raport de 1 : 1,28.

Rezultă că 1 kg de fier (respectiv un procent de fier din concentrate) va genera o cantitate de zgură echivalentă cu raportul 1,28 : 0,38, adică 3,37 kg zgură.

În această tehnologie şi la compoziţia arătată conţinutul de cupru în zgură este în jur de 0,5%, ceea ce duce la rezultatul că 1 kg de fier va genera o pierdere de 16,8 g cupru.

b. Tehnologia clasică, cu fluxul de prelucrare — prăjire parţială — topire în cuptor cu flacără, elimină fierul în zgure ce conţin în medie 46% FeO şi 36% SiO_2, iar conţinutul de cupru este de circa 0,6%.

Un kg de fier va produce deci 2,8 kg zgură şi o pierdere de cupru de 16,8 g Cu.

c. Tehnologia nouă de topire în suspensie, cu fluxul uscare — topire, zgurifică fierul într-o concentraţie mai ridicată de oxid de fier, în jur de 57%, care conţin circa 0,6% Cu. În această situaţie 1 kg de fier va forma 2,25 kg zgură, pierderea generată fiind de 13,5 g Cu.

În tabela 3 se arată compoziţia zgurelor din metalurgia cuprului în diferite tehnologii (componenţi principali).

Compoziţia zgurelor în diferite tehnologii trebuie să aibă în vedere atît aspectele funcţionale ale instalaţiei cît şi aspectele economice.

În primul rînd se urmăreşte un adaos minim de fondanţi, pentru ca în final cantitatea de zgură să fie într-un volum cît mai redus, în acest caz pierderile fiind mai mici. Sub acest aspect se impune deci ca conţinutul de SiO_2 şi CaO să fie cît mai reduse. Pe de altă parte, trebuie ţinut cont de fuzibilitate, viscozitate şi greutate specifică, un conţinut practic stabilit al acestor elemente se impune ca o necesitate. Conţinutul optim de SiO_2 îi conferă acesteia o fluiditate, iar CaO îi reduce greutatea specifică. Ambele calităţi contribuie la o mai bună separare a zgurei de mată, respectiv diminuarea pierderilor metalice.

Tabela 3

Nr. crt.	Denumirea tehnologiei	Compoziţia procentuală			
		SiO_2	FeO	CaO	Cu
1	Topirea în cuptor cu cuvă	29—30	37—39	6—8	0,5
2	Topirea în cuptor cu flacără	35—37	45—47	3—4	0,6
3	Topirea în susepnsie	28—30	55—58	0,5—1	0,6

Deoarece în metalurgia cuprului căptuşeala cuptoarelor este din magnezită sau cromomagnezită, căptuşeală-bazică, este important ca compoziţia zgurelor să aibă un indice de aciditate scăzut (1—1,5) pentru protecţia zidăriei.

Trebuie menţionat faptul că, pe lîngă Cu, în zgure sînt antrenate şi o parte din metalele preţioase, iar volumul acestor antrenări este, de asemenea, în funcţie de cantitatea de zgură.

Din cele menţionate rezultă că eliminarea piritei care se găseşte ca atare în concentratele cuproase în cantităţi variabile de la un sort la altul trebuie făcută într-un grad cît mai avansat. Situaţia cea mai dificilă se prezintă la sorturile Leşul Ursului şi Moldova Nouă.

Se poate afirma că prelucrarea concentratelor aurifere (care sînt în esenţă sulfuri de fier) alături de concentratele cuproase este (sub aspectul pierderilor de cupru în zgure) neindicată.

În ceea ce priveşte celelalte elemente sau combinaţii ce se găsesc în concentrate, se pot face următoarele afirmaţii:

CaO în proporţia indicată în tabela 2 nu incomodează buna funcţionare a instalaţiilor în cazul celor trei tehnologii arătate, indiferent de forma sub care se găseşte.

SiO_2 cînd este ca atare, de asemenea, nu produce impedimente. Cînd se află însă sub formă de silicaţi de aluminiu, magneziu etc. prezenţa lui este nedorită pe considerentul că aceşti compuşi au punctul de topire ridicat, ceea ce duce la creşterea viscozităţii zgurelor şi, în consecinţă, la pierderi metalice mai mari cauzate de o separare nereuşită a zgurei de mată.

Prezenţa aluminiului sub orice formă este nedorită, avînd în vedere complecşii cu temperatură ridicată de topire ce se formează în proces şi care trecînd în zgure îi măresc viscozitatea, respectiv pierderile metalice.

Din tabela 2 rezultă că concentratele cuproase conţin cantităţi variabile de Pb şi Zn, în unele sorturi procentul acestor elemente avînd valori relativ ridicate.

În procesul de prelucrare ele se dispersează în zgură, mată cuproasă, prafuri.

Cantităţile ce trec în zgură sînt pierderi în totalitate nerecuperabile, deoarece ele conţin 2—3% Zn şi

0,3—0,8% Pb, iar prelucrarea lor pentru recuperarea plumbului și zincului într-o instalație Fuming, la conținuturile arătate, nu poate fi luată în discuție sub aspect economic.

Plumbul și zincul care în timpul procesului de topire trec în mata cuproasă, la convertizarea matei trec mai departe în prafuri sub formă de oxizi și sînt antrenate cu gazele.

În gazele rezultate la topire și convertizare, pe lîngă oxizii de plumb și zinc, sînt antrenate și particule de topituri.

Deoarece atît gazele rezultate la topire, cît și cele de la convertizare în noua tehnologie sînt dirijate la acid sulfuric pentru valorificarea bioxidului de sulf pe care îl conțin, conținutul de prafuri nu poate depăși 0,2 g/m³. Se impune deci purificarea lor.

Pe traseele de purificare, în primele porțiuni, se colectează particulele mai grobe — topiturile antrenate — și o parte a oxizilor de plumb și zinc, iar restul oxizilor spre partea finală a sistemelor de purificare.

Prafurile colectate în prima parte a sistemelor de purificare se recirculă în procesul de extracție a cuprului, conținutul de cupru fiind ridicat.

Celelalte prafuri nu pot fi recirculate în cadrul tehnologiei de extracție a cuprului.

Pe baza celor cîteva considerente expuse se poate trage concluzia că prezența plumbului și a zincului în concentratele cuproase este neindicată deoarece (rezumînd):

a. În procesul de prelucrare, avînd în vedere dispersarea în diferite subproduse, importante cantități sînt pierdute.

b. Prezența oxizilor de plumb și zinc în gaze, alături de antrenările mecanice, îngreuiază filtrarea.

c. Cantitățile de prafuri care trebuie neapărat recirculate pentru extracția cuprului sînt proporțional mai mari, cu cît conținuturile de plumb și zinc în concentratele cuproase sînt mai ridicate.

d. Prafurile volatile ce conțin oxizii de plumb și zinc din partea finală a sistemelor de purificare, avînd în vedere constituția fizică sub care se găsesc (în speță o finețe înaintată), ridică probleme dificile la prelucrarea în special sub aspectul protecției muncii.

Metalele prețioase ce se găsesc în concentratele cuproase sînt recuperate, colectîndu-se în cupru, și de aici extrase la faza de electroliză, cu randamente acceptabile.

Seleniul și telurul trec într-o proporție importantă tot în cupru, iar la electroliză în nămolul anodic.

Nămolul anodic de la electroliza cuprului conține circa 3,5—4% Se și 0,15—0,2% Te. Fiind singurul subprodus al metalurgiei neferoase din care se extrag aceste elemente, orice lucrare în procesul de preparare, care să ducă la creșterea conținutului de Se și Te în concentrate cuproase în dauna celorlalte concentrate, va fi de un real folos.

În ceea ce privește sulful, în funcție de tehnologia utilizată recuperarea sub formă de acid sulfuric este diferită.

În tehnologia de prelucrare prin topire în cuptor cu cuvă se recuperează practic numai sulful din concentratele supuse inițial prăjirii. Restul sulfului din prăjit și din concentratele crude se elimină sub formă de SO_2 în gaze în diluții de la 1—3,5% la fazele de aglomerare-topire-convertizare. Recuperarea sulfului sub formă de acid sulfuric nu depășește 50%.

Tehnologia clasică, topire în cuptor cu flacără, în care o parte din concentrate sînt supuse prăjirii, recuperează sulful tot în proporții scăzute (55—60%).

Topirea în suspensie avînd avantajul concentrării fazelor de prelucrare recuperează sulful în proporții mai ridicate. Practic 95% din sulful din concentrate supuse topirii în suspensie trece în gaze și mată.

Gazele de la topire și convertizare sînt trecute la fabricarea acidului sulfuric.

Un alt aspect este legat de umiditatea concentratelor.

Transportul mecanizat al concentratelor din depozit la stațiile de formare a șarjelor și de aici la instalațiile de extracție propriu-zise este îngreuiat de umiditatea excesivă a concentratelor, cauzînd înfundarea buncărelor de stocare și a pîlniilor de deversare.

În timpul iernii umiditatea ridicată provoacă prin înghețare o situație și mai grea privind transportul și dozarea, la care se adaugă și greutățile legate de descărcarea anevoioasă a vagoanelor.

Indicii de exploatare intensivi a utilajelor noilor tehnologii sînt superiori în condițiile utilizării unor concentrate cu un conținut cît mai scăzut de umiditate, exceptînd tehnologiile care au ca fază premergătoare topirii aglomerarea. Este cazul deci al concentratelor plumboase, zincoase și al concentratelor complexe.

În cazul concentratelor cuproase și eventual al auriferelor, care se prelucrează împreună cu acestea, uscarea trebuie dusă pînă la sub 1% H_2O, situație în care se obține o intensificare la maximum a procesului de topire în condițiile tehnicii actuale.

În acest sens sînt concludente următoarele exemple:

Topirea concentratelor cuproase în amestec cu auriferele după tehnologia clasică (prăjirea—glomerare—topire) (în cuptor cu cuvă) ajunge la un indice de utilizare intensivă de 25—26 t/m²/zi, cu posibilități de îmbunătățire la circa 30 t/m²/zi.

Topirea concentratelor uscate în cuptorul de topire în suspensie ajunge la peste 65 t/m²/zi.

La Uzina chimico-metalurgică — Zlatina, unde se practică topirea în cuptor cu flacără a concentratelor cuproase și aurifere — din care o parte sînt în prealabil prăjite — în urma introducerii uscării prealabile a concentratelor s-a obținut o creștere a indicelui de exploatare intensivă cu 15—20% la o umiditate a șarjei introduse de circa 4—5%. În plus, introducerea uscării a dus la eliminarea exploziilor din cuptor cauzate de o umiditate excesivă.

Pe de altă parte, însă, eliminarea umidității concentratelor sub 1% ridică o serie de probleme în transportul pe calea ferată sau în transporturile rutiere, în depozitarea și manipularea pînă la agregatele de topire prin prăfuirea excesivă, ceea ce duce la pierderi și la o atmosferă de lucru încărcată de particule fine de concentrate, dăunătoare sănătății personalului de deservire.

Ținînd seama de considerentele arătate, umiditatea optimă a concentratelor se plasează în jur de 5,5—6,5% H_2O.

În aceste condiții de umiditate ies în evidență următoarele avantaje:

— creșterea indicilor de exploatare intensivă;

— cifra de umiditate arătată este aproximativ satisfăcătoare tehnologiilor care folosesc ca fază intermediară aglomerarea înaintea procesului principal de extracție—topire;

— se înlătură prăfuirea, respectiv pierderile de manipulare, transport, depozitare;

— pe timp de iarnă înghețarea (la acest procent de umiditate) nu se petrece în profunzime.

De altfel, în unele țări numai pentru evitarea greutăților în transporturile pe timp de iarnă, ca urmare a înghețării concentratelor din cauza umidității excesive (peste cifrele menționate) s-a recurs la uscarea concentratelor în cadrul instalațiilor de preparare, concentratele livrîndu-se cu o umiditate în limitele acestor toleranțe.

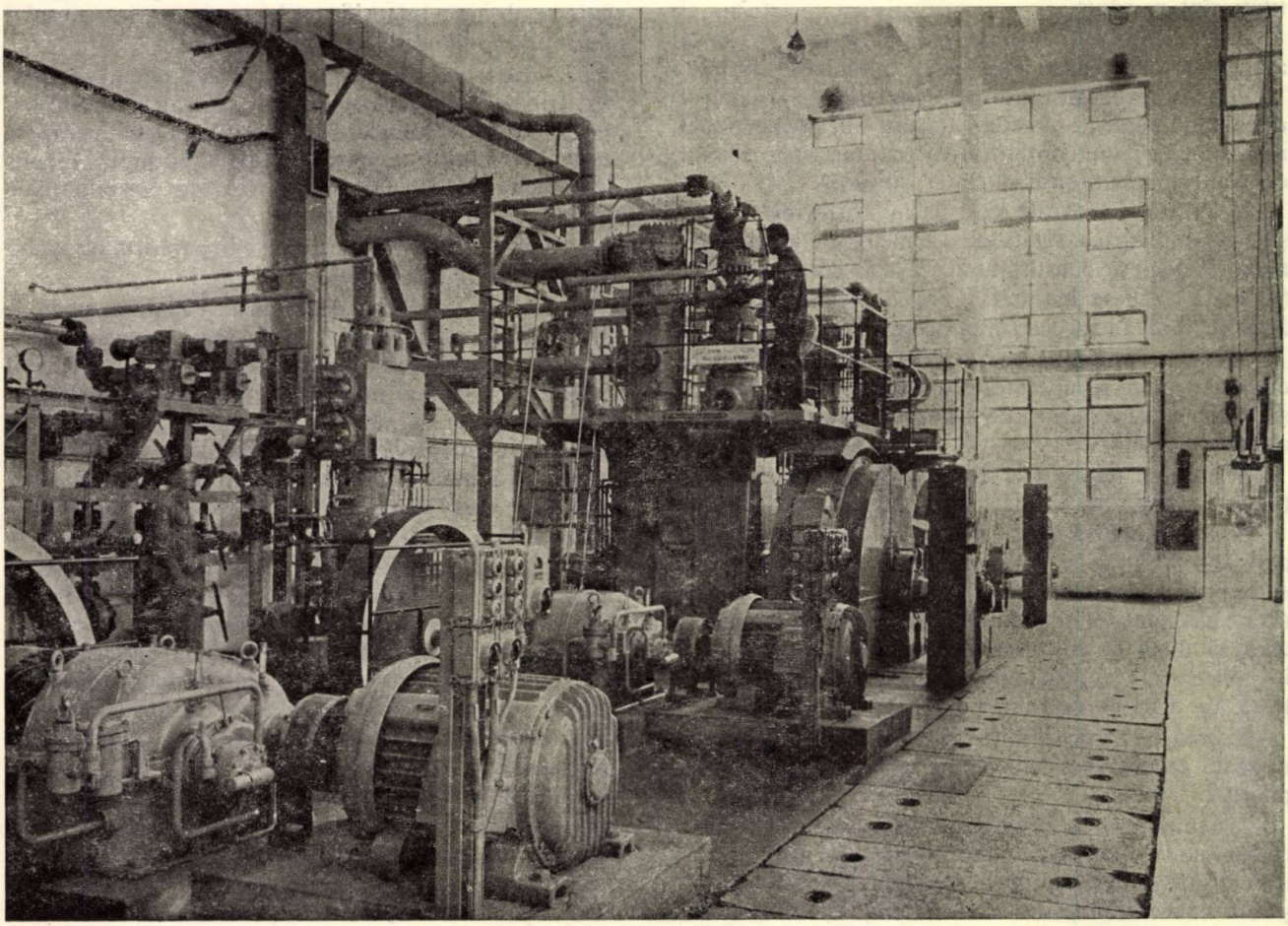
La alegerea procedeului de uscare trebuie ținut cont de faptul că uscarea concentratelor este un proces de difuziune, deoarece trecerea umidității materialului în mediul ambiant se realizează prin evaporarea superficială a umidității și difuzarea ei din straturile interioare spre suprafața materialului.

Difuziunea umidității din interior spre suprafață în timpul uscării este îngreuiată de procentul ridicat de umiditate inițială care favorizează tasările și este posibilă în condițiile unui consum ridicat de energie termică.

Considerentele menționate duc la concluzia că uscarea trebuie precedată de o îndepărtare a umidității pe cale mecanică — în cazul concentratelor filtrarea — care poate fi înaintată pînă la 8—9% H_2O.

Bibliografie

1. Oprea, Fl., Oprea, S. și Olaru, Fl. Metalurgia plumbului, cuprului și zincului, 1965.
2. * * * Metalurgia metalelor neferoase, 1962.
3. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, III, 1957.
4. Oprea, Fl. Teoria proceselor metalurgice. Metale neferoase. Ed. didactică și pedagogică, București, 1966.
5. Kasatkin, A. G. Procese și aparate principale în tehnologia chimică. Ed. tehnică, traducere din l. rusă, București, 1963.
6. Smirnov, V. I. Metallurghiia medi i nikelia. Moskva, Metallurghizdat, 1950.



Combinatul chimic-Victoria. Hala de compresoare.

Marinela Man

Aspecte privind descompunerea termică a îngrășămintelor compuse concentrate

Dezvoltarea, pe de o parte, a producției de îngrășăminte compuse concentrate cu un conținut cît mai ridicat în azot, precum și folosirea unor soluții de amonizare în a căror compoziție intră săruri sensibile la încălzire au întîmpinat dificultăți în ceea ce privește menținerea constantă a conținutului de azot din produs. Pierderile de azot care au loc atît în timpul fabricării cît și al depozitării și manipulării au constituit obiectul multor studii la scară de laborator și industrial, urmărindu-se în mod special influența unor parametri de fabricație, precum și acțiunea reciprocă a diverșilor constituenți din îngrășămintele complexe și mixte.

Obiectul primelor studii l-a constituit comportarea superfosfatului amonizat în timpul uscării. Bridger și Burzloff [1] au constatat că pierderile de azot sînt apreciabile la temperaturi cuprinse între 93 și 110°C însoțite de trecerea P_2O_5 din forme solubile în apă în forme asimilabile și că atunci cînd se adaugă clorură de potasiu acestea cresc chiar la temperaturi mai joase.

Dintre îngrășămintele ternare, primul sort studiat a fost 12—12—12, acesta reprezentînd cel mai popular tip de îngrășămînt mixt, la care de altfel s-au constatat și cele mai mari pierderi de azot.

Cercetările efectuate la TVA [2], concomitent cu experimentarea la scară-pilot a granulatorului — amonizator tambur — în tehnologia de fabricare a sortului 12—12—12 pe bază de superfosfat, NH_4NO_3, H_2SO_4, NH_3 și KCl au arătat influența cantității de acid sulfuric și a gradului de amonizare asupra pierderilor de azot, așa cum rezultă din figura 1. Acestea au loc sub formă de NH_3 liber, precum și ca produse de descompunere a NH_4NO_3—N_2 și N_2O— care nu sînt reținuți în spălătoarele de gaze.

Utilizarea unor soluții de amonizare cu conținut de uree la obținerea sortului amintit au dus la constatarea că în timpul fabricării și depozitării aceasta hidrolizează cu formare de NH_3 și CO_2. Phillips și colaboratorii [3] au stabilit influența temperaturii și umidității asupra gradului de hidroliză, așa cum rezultă din figura 2.

Analiza chimică a produselor a arătat că amoniacul ce rezultă se fixează de superfosfat, al cărui grad de amonizare crește, în timp ce solubilitatea P_2O_5 descrește.

Stabilitatea NH_4NO_3 a fost mult studiată [4, 5] în scopul determinării reacțiilor care au loc în timpul descompunerii. Rosman [4] a stabilit că aceasta începe la 190°C și crește cu temperatura, ajungînd ca la 290°C să se descompună în cea mai mare parte, conform reacțiilor:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O \; ; \; \Delta H = -13{,}078 \text{ kcal} \quad (1)$$

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + \tfrac{1}{2} O_2 + 2H_2O \; ; \; \Delta H = -21{,}8 \text{ kcal} \quad (2)$$

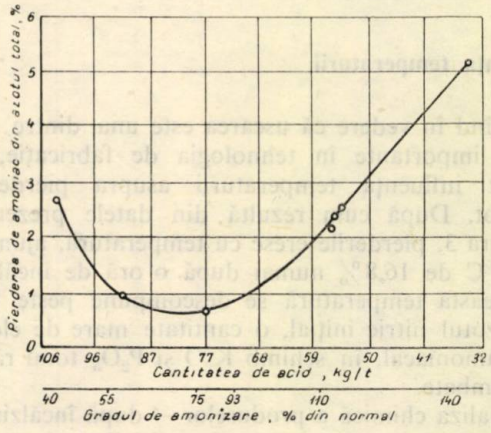


Fig. 1. Efectul cantității de acid asupra pierderilor de amoniac în producția sortului 12:12:12.

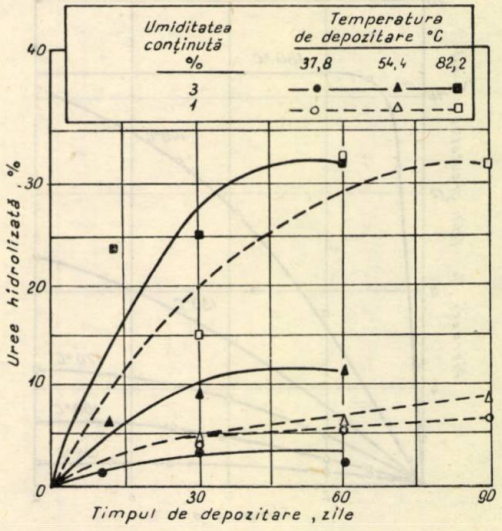


Fig. 2. Efectul timpului de depozitare și al temperaturii asupra hidrolizei ureii în îngrășămîntul 12:12:12.

De asemenea, în aceste condiții pot avea loc și reacțiile următoare:

$$NH_4NO_3 \rightleftarrows NH_3 + HNO_3 \; ; \; \Delta H = + 10{,}055 \text{ kcal} \quad (3)$$

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + H_2O + O_2 \; ; \; \Delta H = - 12{,}5 \text{ kcal} \quad (4)$$

Impuritățile prezente în azotat pot avea o influență considerabilă asupra descompunerii, astfel că, la temperaturi mult mai scăzute, cantități mici de clor și aciditate liberă pot iniția spontan această descompunere.

Stabilitatea azotatului de amoniu în prezența sărurilor ce intră în mod obișnuit în compoziția îngrășămintelor ternare, precum și influența diverșilor factori care determină schimbări în compoziția chimică a acestora au fost studiate de B o r l a n d și S c h a l l [6] și mai tîrziu de R e s c h și B u r n e t [7], care au ajuns practic la aceleași rezultate.

În acest scop s-au preparat o serie de amestecuri sintetice, ca sursă de azot utilizîndu-se: NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl și $NaNO_3$; ca sursă de P_2O_5: $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ și $CaHPO_4$, iar ca sursă de K_2O: KCl, K_2SO_4 și KNO_3 și nisip în proporție astfel ca să se obțină sortul 12—12—12.

Influența temperaturii

Avînd în vedere că uscarea este una dintre operațiile importante în tehnologia de fabricație, s-a stabilit influența temperaturii asupra pierderilor de azot. După cum rezultă din datele prezentate în figura 3, pierderile cresc cu temperatura, ajungînd la 180°C de 16,8% numai după o oră de încălzire. La această temperatură se descompune peste 90% din azotul nitric inițial, o cantitate mare de clor și azot amoniacal, în schimb K_2O și P_2O_5 total rămîn neschimbate.

Analiza chimică a produselor — după încălzire — a arătat că la temperaturi de peste 85°C are loc retrogradarea P_2O_5 din forme solubile în apă în forme asimilabile și că aceasta ajunge la 180°C la peste 50%. Reacția chimică care are loc este următoarea:

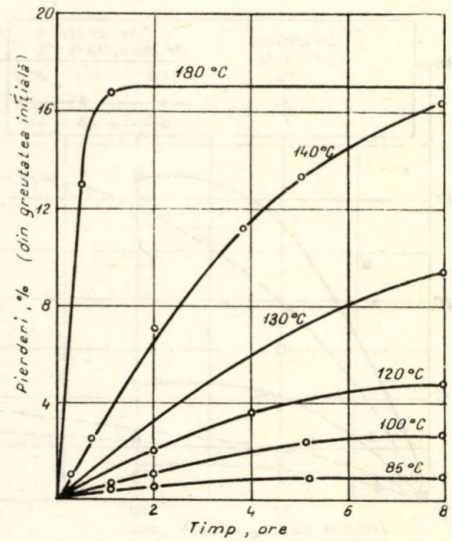


Fig. 3. Influența temperaturii asupra pierderilor în greutate pentru sortul 12:12:12.

$$Ca(H_2PO_4)_2H_2O \rightarrow CaHPO_4 + H_3PO_4 + H_2O \quad (5)$$

Acest lucru este foarte important, întrucît acidul fosforic liber format inițiază — în prezența clorului — reacția de descompunere a azotatului de amoniu.

Din analiza chimică a gazelor rezultate la descompunere a reieșit că, indiferent de temperatură, produsele principale sînt: Cl_2, N_2 și N_2O, aceasta influențînd numai gradul de descompunere, nu și mersul reacțiilor, care a fost același în toate cazurile studiate.

Natura și proporția dintre gaze au arătat că reacția principală de descompunere are loc între NH_4NO_3 și NH_4Cl, aceasta din urmă fie că s-a introdus în produs ca atare, fie că a rezultat pe seama dublului schimb care are loc în stare solidă între NH_4NO_3 și KCl și poate fi scrisă astfel:

$$8NO_2 + 6NH_4Cl \rightarrow 4N_2O + 3N_2 + 3Cl_2 + 12H_2O \quad (6)$$

Pierderile de azot nitric, conform acestor ecuații, sînt mai mari decît în cazul azotului amoniacal, lucru confirmat și de datele practice.

Oxidul de azot (NO_2) care intră în ecuația (6) apare la descompunerea acidului azotic conform ecuației (4). Aceasta din urmă se formează nu numai în cazul cînd are loc reacția de hidroliză a azotatului de amoniu, ci și atunci cînd NH_4NO_3 reacționează cu H_3PO_4 rezultat în urma retrogradării P_2O_5, astfel:

$$H_3PO_4 + NH_4NO_3 \rightarrow NH_4H_2PO_4 + HNO_3 \quad (7)$$

Azotul care nu a fost regăsit ca N_2O și N_2 se pierde ca NH_3, HNO_3 sau NO_2.

În ceea ce privește pierderile de clor sub formă de Cl_2 — în mare majoritate — și ca HCl, reacțiile care au loc sînt următoarele:

$$H_3PO_4 + NH_4Cl \rightarrow NH_4H_2PO_4 + HCl \quad (8)$$

$$HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O \quad (9)$$

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl \quad (10)$$

$$3Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow N_2 + 6HCl \quad (11)$$

Influența ionului clor

S-a constatat experimental că pentru a avea loc reacția de descompunere a azotatului de amoniu, prezența clorului este absolut necesară. Așa cum rezultă din figura 4, la un conținut de numai 0,05% clor pierderile cresc simțitor, pentru ca ele să devină maxime la 0,5%. Peste această valoare pierderile rămîn neschimbate, ceea ce arată că ionul clor are numai un rol catalitic, de inițiere a reacțiilor de descompunere.

Influența acidității (*p*H-ului)

Aceasta s-a urmărit pe o serie de probe de tip 12—12—12 în care $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ s-a înlocuit cu cantități variabile de $CaHPO_4$, astfel încît *p*H produsului a avut valori cuprinse între 2,8 și 6,2. Rezultatele prezentate în figura 5 arată că pierderile

cresc cu aciditatea, pentru că la *p*H cel mai mic de 2,8 se pierde mai mult de jumătate din ionul NO_3^- prezent inițial.

Influența ionilor NH_3^+ și NO_3^-

Pierderile determinate prin încălzire 16 ore la 130°C au arătat că descompunerea are loc numai atunci cînd sînt prezenți ambii ioni și că au loc aceleași reacții chiar dacă acestea se găsesc sub formă de alte săruri decît NH_4NO_3.

Influența ionului SO_4^{2-}

S-a studiat comportarea la încălzire a unor probe de tip 12—12—12, cu conținut variabil de ioni SO_4^{2-} sub formă de $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 sau $CaSO_4$.

Rezultatele prezentate în figura 6 arată că pierderile scad atunci cînd conținutul de SO_4^{2-} sub formă de $(NH_4)_2SO_4$ sau K_2SO_4 ajunge la 11%, ceea ce corespunde la un raport molar SO_4^{2-} : NH_4NO_3 de 1 : 1. Din aceeași figură rezultă că adaosul de $CaSO_4$ nu are același efect stabilizator, ca în cazul sărurilor amintite. Analiza chimică a produselor — după încălzire — a arătat că retrogradarea P_2O_5 din forme solubile în apă în forme asimilabile scade pe măsură ce crește adaosul de ioni sulfat sub formă de $(NH_4)_2SO_4$ sau K_2SO_4. În același sens scad și pierderile de clor și azot.

Rezultatele analitice, precum și studiile cu raze X au arătat că în acest caz au loc următoarele reacții chimice:

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow 2NH_4H_2PO_4 + CaSO_4 \quad (12)$$

$$K_2SO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 \rightarrow 2KH_2PO_4 + CaSO_4 \quad (13)$$

Aceste ecuații explică de ce P_2O_5 rămîne sub formă solubilă în cazul K_2SO_4 și $(NH_4)_2SO_4$ și nu și atunci cînd se folosește $CaSO_4$. Reacțiile care au loc sînt foarte importante, deoarece fixează calciul sub formă termostabilă, și în acest caz nu se mai formează H_3PO_4 liber conform ecuației (5), factor-cheie în descompunerea îngrășămintelor ternare.

Comportarea la încălzire a îngrășămintelor cu mai multe elemente nutritive în a căror compoziție intră ca sursă de P_2O_5 fosfatul mono- și diamoniacal, precum și polifosfații de amoniu a fost studiată de Guerrant și Brown [8], ca urmare a unor probleme legate de tehnologia de fabricație a acestora. Tipurile de îngrășăminte studiate au fost: 16—48—0; 15—30—15; 12—24—24; 20—10—10 și 30—10—0.

Ca temperaturi de lucru s-au luat 121 și 50°C, prima reprezentînd temperatura gazelor la ieșirea din uscător, iar a doua temperatura medie în timpul depozitării fără răcire.

Studiile efectuate pe săruri pure cît și pe îngrășămintele propriu-zise au arătat că fosfatul diamoniacal, ureea și azotatul de amoniu sînt componenții cei mai instabili, pierderile în greutate la 121°C timp de 90 min fiind cuprinse între 10,9 și 4,4%, fapt care se reflectă și în sorturile în a căror componență intră.

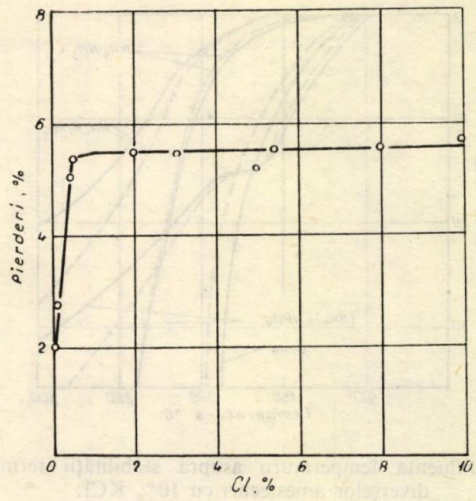


Fig. 4. Efectul conținutului de clor asupra gradului de descompunere (16 ore, 130°C).

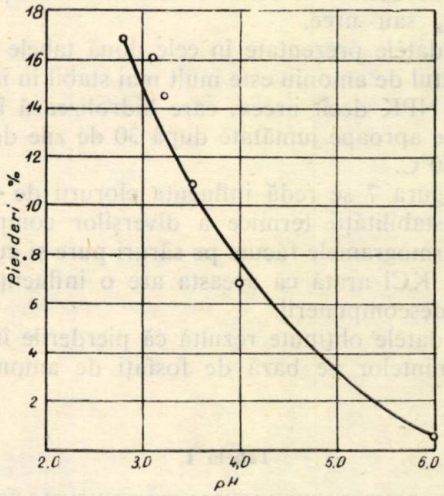


Fig. 5. Variația pierderilor de azot cu aciditatea — încălzire la 130°C 24 ore (12 : 12 : 12).

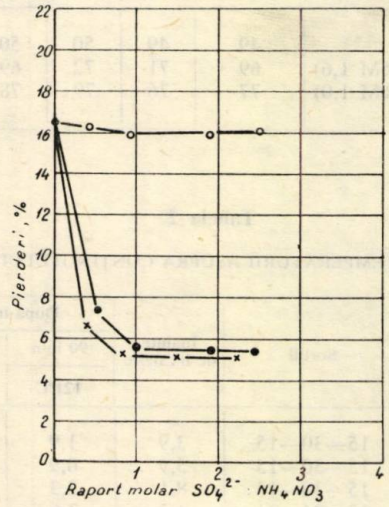


Fig. 6. Influența adaosului de SO_4^{2-} asupra stabilității sortului 12 : 12 : 12 (16 ore — 130°C):
○ — $CaSO_4$; ● — $(NH_4)_2SO_4$; × — K_2SO_4.

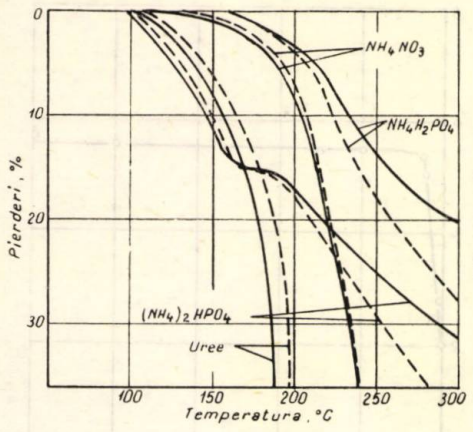


Fig. 7. Influența temperaturii asupra stabilității termice a diverselor amestecuri cu 10% KCl:

——— reactiv; — — — — 90% reactiv + 10% KCl.

În tabelele 1 și 2 se redă influența temperaturii asupra pierderilor în cazul sorturilor cu conținut de NH_4NO_3 sau uree.

Din datele prezentate în cele două tabele rezultă că azotatul de amoniu este mult mai stabil în îngrășămintele NPK decît ureea, care hidrolizează în proporție de aproape jumătate după 30 de zile de încălzire la 50°C.

În figura 7 se redă influența clorurii de potasiu asupra stabilității termice a diverșilor compuși cu azot. Termogramele făcute pe săruri pure și cu adaos de 10% KCl arată că aceasta are o influență mică asupra descompunerii.

Din datele obținute rezultă că pierderile în cazul îngrășămintelor pe bază de fosfați de amoniu sînt

Tabela 1

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA CONȚINUTULUI DE NH_4NO_3

Sortul	Înainte de încălzire	% NH_4NO_3 după încălzire			
		121°C	50°C		
		30 min	90 min	19 zile	30 zile
20—10—10	49	49	50	50	52
30—10—0 (RM 1,6)	69	71	72	69	72
30—10—0 (RM 1,0)	77	76	79	78	77

Tabela 2

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA CONȚINUTULUI DE UREE

Proba	Sortul	Înainte de încălzire	După încălzire	
			90 min	30 zile
			121°C	50°C
A	15—30—15	3,9	1,9	1,9
B	15—30—15	5,9	0,9	0,9
C	15—30—15	8,1	2,3	3,6
D	12—24—24	4,3	2,6	1,2
E	12—24—24	5,8	1,2	1,4
F	12—24—24	5,1	1,4	1,1

sub formă de NH_4Cl și NH_3 și că reacțiile care au loc sînt diferite decît în cazul folosirii fosfatului monocalcic ca sursă de P_2O_5. Acest lucru se datorește în mare parte acidității libere sub formă de H_3PO_4 care nu se formează în timpul descompunerii, probele avînd un *p*H cuprins între 5,5 și 6,8.

Descompunerea îngrășămintelor în timpul depozitării în grămadă, în a căror compoziție intră azotatul de amoniu, a constituit obiectul multor cercetări [5, 9, 10], care au urmărit să stabilească cauzele care o inițiază, modul cum aceasta se propagă în întreaga masă de material, precum și reacțiile chimice, respectiv produsele care iau naștere.

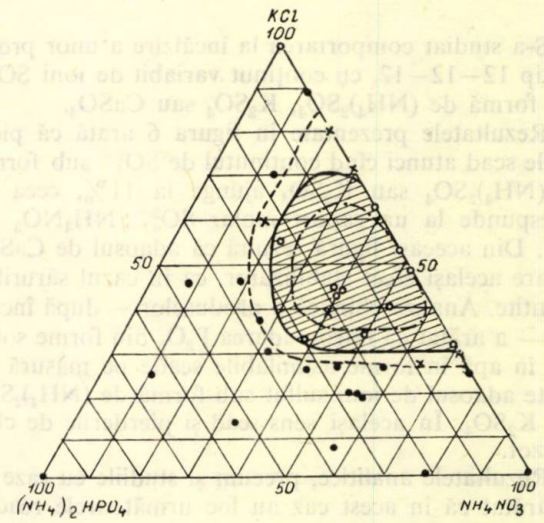


Fig. 8. Ușurința autopropagării la îngrășămintele NPK pe bază de NH_4NO_3, KCl și fosfați de amoniu (NH_3 H_3PO_4=1,6:1) viteza conturului 6 cm/h:

●—neaprindere; ×—ușurința de ardere la 85°C; O—ușurință de aprindere în mediul ambiant (depozitare).

Toate probele încercate, în a căror compoziție au intrat azotat de amoniu, superfosfat normal sau triplu și clorură de potasiu, s-au autoaprins spontan prin încălzire mai puțin de o oră la temperaturi cuprinse între 210 și 250°C; dacă temperatura scade, timpul necesar apariției fenomenului amintit crește.

S-a constatat, de asemenea, că decompunerea apare numai la produsele care conțin ambii ioni, și anume Cl^- și NO_3^-, și că autoaprinderea este foarte energică și la temperaturi mai joase, atunci cînd clorul este în proporție de 3%.

Descompunerea odată inițiată, se propagă la temperatura ambiantă în întreaga masă de îngrășămînt depozitat în grămadă.

Perker și Watchorn [11] au imaginat o aparatură de laborator pentru determinarea vitezei de propagare a descompunerii, cu ajutorul căreia au studiat dependența acesteia de caracteristicile fizico-chimice ale diverselor sorturi de îngrășăminte.

Cu metoda stabilită, autorii amintiți au determinat comportarea diferitelor tipuri de îngrășăminte complexe NPK pe bază de fosfat diamoniacal (raport molar NH_3: H_3PO_4 de 1,6) NH_4NO_3 și KCl. Rezultatele

obținute și prezentate în figura 8 arată că sorturile la care are loc autoaprinderea se încadrează într-o suprafață bine delimitată, pentru care viteza de propagare minimă este de 6 cm/h, iar cea maximă de 15 cm/h.

Încercările efectuate cu îngrășăminte mixte NPK pe bază de superfosfat simplu sau concentrat, NH_4NO_3 și KCl au dus la concluzia că acestea se autoaprind la temperaturi mai joase și că viteza de propagare este de 58—150 cm/h.

Aceasta se datorește, pe de o parte, reacțiilor chimice care au loc diferit decît în cazul fosfatului diamoniacal, și anume formării H_3PO_4 liber prin retrogradarea fosfatului monocalcic, care favorizează descompunerea, iar pe de altă parte prezenței ingredientelor din superfosfat, cum ar fi $CaSO_4$, care constituie un suport bun pentru propagarea descompunerii. Acest lucru explică accidentele industriale care au avut loc în timpul depozitării, cel mai frecvent cu sorturile: 12—12—12 și 10—10—10.

Determinări experimentale

Lucrările efectuate au urmărit — ținînd seama de indicațiile din literatura de specialitate — comportarea la încălzire a îngrășămintelor complexe concentrate pe bază de fosfați de amoniu, atît a sorturilor preparate în laborator cît și industrial.

În acest scop, s-a măsurat pe cale termogravimetrică descompunerea, respectiv pierderea în greutate a componenților principali, de puritate analitică, care intră în componența îngrășămintelor binare și ternare.

Din diagramele prezentate în figura 9 reiese că fosfatul diamoniacal începe să se descompună la temperaturi în jur de 120°C, ajungînd ca la 170°C pierderile în greutate să fie de circa 14%, pentru ca la 300°C să ajungă la 28%, cu degajare de NH_3 și formare de $NH_4H_2PO_4$.

Fosfatul monoamoniacal este stabil pînă la circa 170°C, pentru ca apoi să se descompună în același mod cu fosfatul diamoniacal, de data aceasta cu degajare de NH_3 și formare de H_3PO_4.

Sulfatul de amoniu este stabil pînă la temperaturi în jur de 250°C, KCl pînă la 270—280°C, în timp ce KNO_3 practic nu se descompune prin încălzire.

Ureea și azotatul de amoniu însă sînt componenții cu azot cei mai puțin stabili. Ureea începe să se descompună la temperatura de circa 130°C, ajungînd ca la 190°C aceasta să fie de 50%. Azotatul de amoniu se descompune începînd cu temperatura de 175°C și, ca și în cazul ureei, crește rapid cu temperatura. În figura 10 se redau curbele termogravimetrice pentru sortul 16—48—0 obținut în laborator și industrial.

Datele obținute arată că sortul realizat industrial la un raport molar de 1,6 este mai instabil în zona unor temperaturi scăzute, descompunerea începînd de la 70—80°C, la început pierzînd umiditatea, pentru ca la circa 110°C să se degajeze și NH_3, cu formare de $NH_4H_2PO_4$, fapt stabilit prin analiza chimică. În general însă aspectul celor două curbe este același.

În figura 11 se prezintă curbele termogravimetrice pentru sorturile 20—40—0 și 23—23—0 obținute industrial, precum și în laborator, în compoziția cărora intră în proporții variabile $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ și NH_4NO_3.

Se constată că pentru sortul 23—23—0, indiferent de raportul molar, aspectul curbelor este același și foarte asemănător cu al azotatului de amoniu din figura 9.

De aici rezultă că acesta este componentul care se descompune cu precădere, și nu fosfatul diamoniacal. În cazul sortului 20—40—0 situația este inversă.

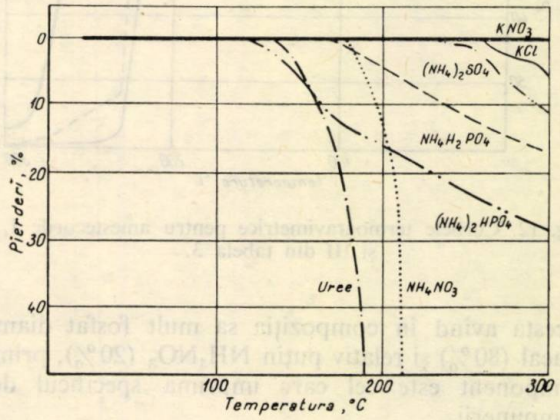


Fig. 9. Curbele termogravimetrice ale unor compuși din îngrășămintele complexe (săruri p. a.).

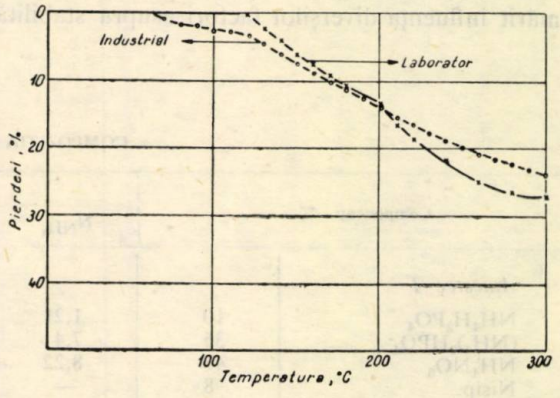


Fig. 10. Curbele termogravimetrice pentru sortul 16:48:0 obținut în laborator și industrial.

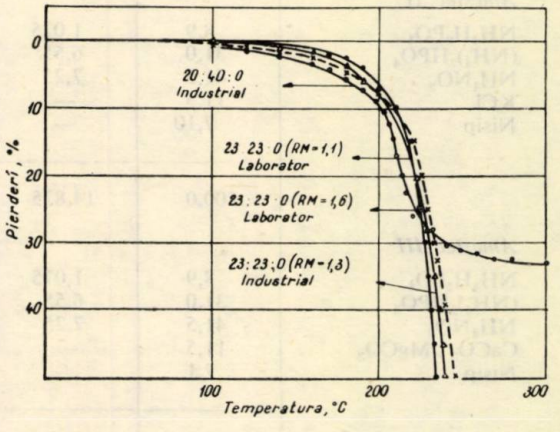


Fig. 11. Curbele termogravimetrice pentru sorturile 20:40:0 și 23:23:0 obținute în laborator și industrial.

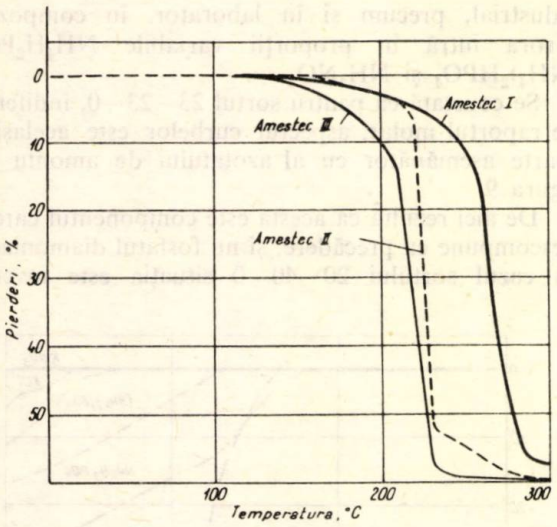


Fig. 12. Curbele termogravimetrice pentru amestecurile I, II și III din tabela 3.

Acesta avînd în compoziția sa mult fosfat diamoniacal (80%) și relativ puțin NH_4NO_3 (20%), primul component este cel care imprima specificul descompunerii.

Deoarece din datele de literatură și din practica industrială există păreri diferite în ceea ce privește stabilitatea sortului 23—23—0 în funcție de conținutul de substanță activă, într-o serie de încercări s-a urmărit influența diverșilor factori asupra stabilității acestui produs. Astfel s-au preparat trei amestecuri sintetice din săruri pure în a căror compoziție au intrat ca material de umplutură nisip, clorură de potasiu și dolomită. Compoziția acestor amestecuri este prezentată în tabela 3.

Curbele termogravimetrice ale acestor amestecuri, prezentate în figura 12, arată că pentru probele I și II descompunerea începe după 160°C, în timp ce pentru proba III, începe la 120°C, datorită prezenței dolomitei care reacționează cu NH_4NO_3 și fosfații de amoniu, cu degajare de NH_3 și CO_2, lucru verificat pe cale analitică.

Analiza chimică a gazelor rezultate și a produselor rămase după încălzirea la diverse temperaturi și timpi a amestecului I și II și a sortului 23—23—0 obținut industrial a arătat:

— În toate cazurile studiate, pierderile de azot — amoniacal și nitric — cresc cu temperatura, primele fiind mai mari datorită descompunerii fosfatului diamoniacal.

—În cazul amestecului II — cu conținut de clor — acesta se pierde sub formă de NH_4Cl, ca urmare a reacțiilor care au loc în faza solidă, cu formare de KNO_3 și NH_4Cl.

— Nu s-a constatat o influență accentuată a ionului clor asupra gradului de descompunere, aceasta fiindcă probele nu au avut aciditate liberă ($pH = 5,8—6,1$).

— Pierderile de 1—2% în greutate, pentru temperaturile studiate (100—140°C) concordă cu datele privind curbele termogravimetrice prezentate în figu-

Tabela 3

COMPOZIȚIA AMESTECURILOR STUDIATE

Componenți, %		%					
		N_{NH_3}	N_{NO_3}	N_{tot}	P_2O_5	K_2O	Cl
Amestec I							
$NH_4H_2PO_4$	10	1,21	—	1,21	6,17	—	—
$(NH_4)_2HPO_4$	35	7,4	—	7,40	18,82	—	—
NH_4NO_3	47	8,22	8,22	16,44	—	—	—
Nisip	8	—	—	—	—	—	—
	100	16,83	8,22	25,05	24,99	—	—
Amestec II							
$NH_4H_2PO_4$	8,9	1,075	—	1,075	5,49	—	—
$(NH_4)_2HPO_4$	31,0	6,55	—	6,55	16,70	—	—
NH_4NO_3	41,5	7,25	7,25	14,50	—	—	—
KCl	11,5	—	—	—	—	7,25	5,45
Nisip	7,10	—	—	—	—	—	—
	100,0	14,875	7,25	22,125	22,19	7,25	5,45
Amestec III							
$NH_4H_2PO_4$	8,9	1,075	—	1,075	5,49	—	—
$(NH_4)_2HPO_4$	31,0	6,55	—	6,55	16,70	—	—
NH_4NO_3	41,5	7,25	7,25	14,50	—	—	—
$CaCO_3 . MgCO_3$	11,5	—	—	—	—	—	—
Nisip	7,1	—	—	—	—	—	—
	100,0	14,91	7,25	22,125	22,19	—	—

rile 11 și 12 și se încadrează în valorile menționate în literatura de specialitate.

— În ceea ce privește produsul industrial, cu adaos de dolomită ca umplutură, pierderile de azot cresc ca urmare a reacțiilor care au loc între azotatul de amoniu, fosfații de amoniu și dolomită.

— La temperaturi de peste 120°C, conținutul în P_2O_5 solubil în apă scade, în timp ce P_2O_5 asimilabil crește, ca urmare a reacțiilor arătate.

S-a studiat, de asemenea, comportarea la încălzire a sortului 13—26—13 obținut industrial și în laborator la diverse rapoarte molare. Curbele termogravimetrice prezentate în figura 13 arată că produsul obținut industrial începe a se descompune la temperaturi mai joase (80°C) decît cel obținut în laborator (140°C), pierderile fiind de 2,5% la temperatura de 85—90°C, temperatură pe care o are materialul la ieșirea din uscător. Aceste pierderi cresc simțitor, atingînd 30—35% la temperaturi cuprinse între 180 și 200°C.

Analiza chimică a arătat că la început (80—100°C) pierderile se datoresc NH_3 rezultat la descompunerea $(NH_4)_2HPO_4$, apoi la 180—200°C descompunerii concomitente a fosfaților de amoniu și azotatului.

În figura 14 se prezintă termogramele pentru sortul 18—18—18 obținut în laborator în diverse condiții.

Din compararea acestora cu termogramele din figura 13, reiese că descompunerea decurge în același mod, pierderile fiind însă mai mari, datorită cantității crescute de azotat de amoniu din produs.

În figura 15 se prezintă stabilitatea termică a sortului 28—14—0 pe bază de fosfați de amoniu (85%) și NH_4NO_3 sau $(NH_2)_2CO$ (15%).

Curbele termogravimetrice arată că produsul cu uree este mult mai instabil și că acestea sînt foarte asemănătoare cu cele ale NH_4NO_3 și $(NH_2)_2CO$ din figura 9. Din analiza chimică a rezultat că ureea din produs se descompune în NH_3 și CO_2, o parte din amoniac fiind reținut și, în consecință, raportul molar al îngrășămîntului a crescut de la 1,1 la 1,3.

Din datele experimentale stabilite se poate trage concluzia că sorturile obținute din fosfat monoamoniacal și azotat de amoniu sînt mult mai stabile decît cele pe bază de fosfat diamoniacal și uree.

Concluzii

Din cele menționate se desprind următoarele:

— Prezența ionului clor în cantitate de numai 0,05% este suficientă pentru a iniția descompunerea azotatului de amoniu.

— Aciditatea liberă a îngrășămintelor — sub formă de HNO_3, H_3PO_4—rezultată în urma diverselor reacții; de asemenea este un factor care favorizează pierderile de azot.

— Prezența concomitentă a ionilor NH_4^+ și NO_3^- este necesară pentru ca descompunerea să decurgă după anumite reacții care duc în final la N_2 și N_2O.

— Prezența ionului SO_4^{2-} sub formă de $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 în raport molar de 1 : 1 față de NH_4NO_3 are un efect stabilizator.

— Ureea prezentă în îngrășămintele ternare — pe bază de fosfat monocalcic sau fosfați de amoniu —

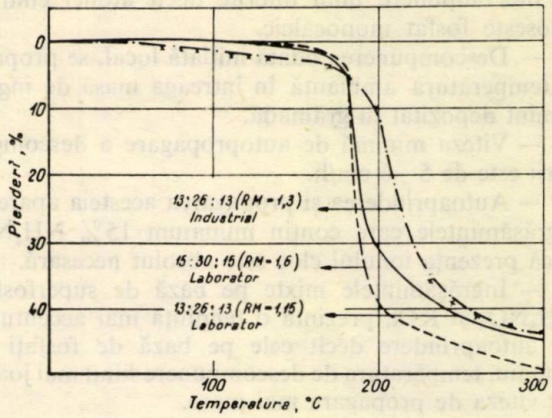


Fig. 13. Curbele termogravimetrice pentru sortul 13:26:13 obținut în laborator și industrial.

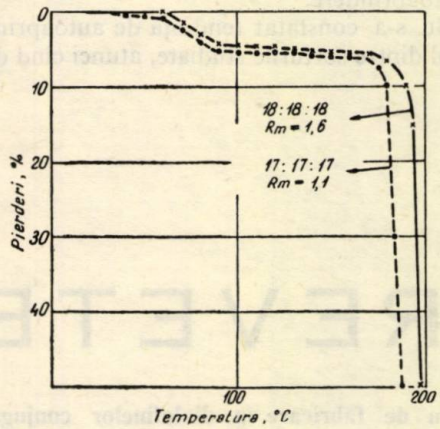


Fig. 14. Curbele termogravimetrice pentru sortul 18:18:18 obținut în laborator.

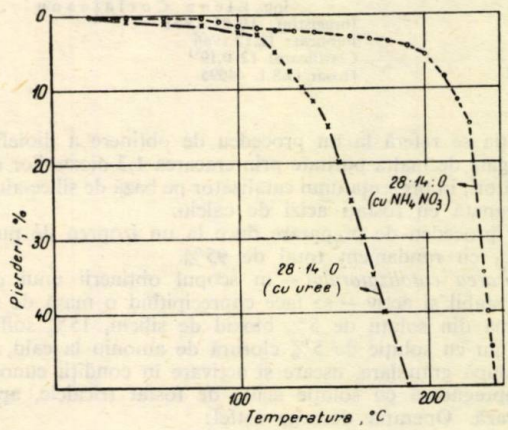


Fig. 15. Curbele termogravimetrice pentru sortul 28:14:0 obținut în laborator.

hidrolizează mai ales în timpul depozitării, fapt care impune răcirea acestor îngrășăminte înainte de depozitare, ca și în cazul azotatului de amoniu.

— Pierderile de azot au loc — în cazul fosfaților de amoniu — sub formă de NH_4Cl și NH_3, reacțiile

de descompunere fiind diferite decît atunci cînd se foloseşte fosfat monocalcic.

— Descompunerea odată iniţiată local, se propagă la temperatura ambiantă în întreaga masă de îngrăşămînt depozitat în grămadă.

— Viteza minimă de autopropagare a descompunerii este de 5—6 cm/h.

— Autoaprinderea şi propagarea acesteia apare în îngrăşămintele care conţin minimum 15% NH_4NO_3 şi că prezenţa ionului clor este absolut necesară.

— Îngrăşămintele mixte pe bază de superfosfat, NH_4NO_3 şi KCl, prezintă o tendinţă mai accentuată de autoaprindere decît cele pe bază de fosfaţi de amoniu, temperatura de descompunere fiind mai joasă, iar viteza de propagare mai mare.

— Sorturile obişnuite de îngrăşăminte pe bază de fosfaţi de amoniu, ca, de exemplu: 3:1:0, 2:1:0, 1:1:0, 3:1:1, 2:1:1, 1:1:1, 1:2:1, 1:2:2, 2:3:3, nu se încadrează în suprafaţa diagramei stabilite practic, în care are loc descompunerea prin autoaprindere.

— Nu s-a constatat tendinţa de autoaprindere la nici unul dintre sorturile studiate, atunci cînd descompunerea a fost iniţiată din afară la temperaturi chiar mai mari de 200°C.

— Îngrăşămintele care prezintă tendinţă de autoaprindere trebuie răcite înainte de a fi depozitate şi ferite de diversele cauze care pot iniţia această descompunere.

Bibliografie

1. Bridger, L. G. şi Burzloff, A. H. În: J. Agr. Food Chem., 2, noiemb., 1954, p. 1 170—1 174.
2. * * * În: J. Agr. Food Chem., 7, sept. 1959, p. 597—598.
3. Phillips, A. B., Hicks, C. G., Spencer, N. L. şi Silverberg, J. În: J. Agr. Food Chem., 5, noiemb. 1957, p. 834—839.
4. Rozman, Y. B. În: J. Prikl. Himii, 33, 1960, p. 1 052—1 059.
5. Shah, S. M. şi Oza, T. M. În: J. Chem. Soc., 131, 1942, p. 726—736.
6. Borland, L. C. şi Schall, D. E. În: J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 42, nr. 5, 1959, p. 579—586.
7. Reisch, C. J. şi Burnet, G. În: J. Agr. Food Chem., 13, iul.-aug. 1965, p. 311—316.
8. Guerrant, O. G. şi Brown, E. D. În: J. Agr. Food Chem., 13, noiemb.-dec. 1965, p. 493—496.
9. Jewl, E. R. În: J. Sci. Food Agr., 13, nr. 8, 1962, p. 414—422.
10. Waters, Ch., Smith, J. şi Novotny, J. În: J. Agr. Food Chem., 8, noiemb.-dec. 1960, p. 475—481.
11. Parker, A. B. şi Watchorn, N. În: J. Sci. Food Agr., 16, iun. 1965, p. 355—366.

BREVETE

Procedeu de fabricare a diolefinelor conjugate din 1,3-dioxani

Brevet al Republicii Socialiste România 44310
Titular: **Ministerul Industriei Chimice**
Autori: ing. J. Herşcovici
ing. Eufrosina Meroiu
ing. Maria Weinberg
ing. Elena Corlăţeanu
Înregistrat: **10.01.1961**
Publicat: 12.12.1966
Clasificare: 12 0,19[01]
Dosar O.S.I. 44095

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a diolefinelor conjugate de înaltă puritate prin cracarea 1,3-dioxanilor corespunzători, în prezenţa unui catalizator pe bază de silice-alumină impregnată cu fosfaţi acizi de calciu.

Acest procedeu de preparare duce la un izopren de puritate 99,9%, cu randament total de 95%.

Prepararea catalizatorului — în scopul obţinerii unui catalizator stabil şi activ — se face coprecipitînd o masă de silice-alumină din soluţii de 5% bioxid de siliciu, 15% sulfat de aluminiu cu soluţie de 5% clorură de amoniu la cald, masă, care după granulare, uscare şi activare în condiţii cunoscute, se impregnează cu soluţie acidă de fosfat tricalcic, apoi se activează. Operaţia decurge astfel:

Într-un vas rezistent la alcalii, prevăzut cu agitare puternică şi încălzire, se introduc 100 volume soluţie de silicat de sodiu cu 5% SiO_2 în greutate. Se încălzeşte la 55—60°C. Se adaugă sub agitare în timp de 4 ore un amestec de 140 volume soluţie ce conţine 5% în greutate clorură de amoniu şi 1—20 volume soluţie sulfat de amoniu 15%.

În tot timpul precipitării oxizilor de siliciu şi aluminiu se menţine temperatura de 55—60°C. Cînd s-a terminat adaosul de soluţie de clorură de amoniu şi sulfat de aluminiu, se corectează *p*H-ul la 6,5—7 cu adaos de HCl sau NH_4OH, după caz. Se lasă gelul să se matureze o oră, se trece apoi prin filtru şi se spală cu apă distilată ionii solubili, după care se granulează mecanic, se usucă 12 ore la 110°C, apoi se calcinează la 500°C timp de 4 ore în curent de aer. La un volum de catalizator se întrebuinţează 30—100 volume aer/oră. Se obţin astfel granule de silice-alumină cu un conţinut de 1—15% Al_2O_3. Granulele se impregnează cu o soluţie ce conţine o parte în greutate fosfat tricalcic şi două părţi acid fosforic în 8—80 părţi apă. Se lasă timp de 2 ore un volum de granule de silice-alumină într-un volum soluţie acidă de fosfat tricalcic, apoi se scurge soluţia rămasă, se usucă la 110°C timp de 12 ore şi se reactivează la 400°C timp de 4 ore.

Pentru un volum de catalizator se utilizează la activare 30—50 volume de aer/oră.

Prepararea izoprenului se realizează trecîndu-se un amestec de vapori de 4,4-dimetil-1,3-dioxan şi apă în raport molar 1/60 peste un catalizator ce conţine 65% silice-alumină (cu 5% Al_2O_3) şi 35% fosfaţi acizi de calciu, cu o încărcare de 1,2 moli 4,4-dimetil-1-1,3-dioxan pe litru de catalizator şi pe oră; la temperatura de 200°C se obţine un izopren cu puritate 95,7%, iar la 300°C izopren cu puritate de 87,9%, restul fiind izobutenă şi 0,1—0,2% butenă-1 şi butenă-2. Conversia la izopren este de 53% la o trecere la temperatura de 200°C şi de 62,6% la temperatura de 300°C.

Procedeul de fabricare a diolefinelor conjugate din 1,3-dioxani în amestec cu apă, în formă de vapori, în cataliză eterogenă, utilizînd catalizatori cu funcţii acide, este caracterizat prin cracarea dioxanului care se face pe un catalizator constituit din granule de silice-alumină, cu 1—15% Al_2O_3, pe care s-au depus 2,50% în greutate fosfaţi acizi de calciu, procedeul decurgînd la temperaturi între 150 şi 400°C în rapoarte molare dioxan faţă de vapori de apă 1:5 pînă la 1:100 şi cu o încărcare de 0,2—4 moli dioxan pe litru de catalizator şi pe oră.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se dispune de un catalizator activ şi stabil care se regenerează la intervale cu mult mărite;

— se îmbunătăţeşte procedeul de obţinere a diolefinelor conjugate din 1,3-dioxani în cataliză eterogenă, obţinîndu-se un produs cu un conţinut ridicat de diolefine conjugate purificabile prin simplă distilare.

J 13170/67
LEFORDITVA

Victoria Preda, I. Moldovan şi S. Benari

COROZIUNEA UTILAJELOR DE FIER LA ABSORBŢIA CO_2 ÎN MONOETANOLAMINĂ

Materia primă cea mai utilizată pentru obţinerea hidrogenului necesar fabricării amoniacului, din punct de vedere tehnic şi economic, este gazul metan.

Unul dintre procedeele de conversie a gazului metan pentru a obţine gazul de sinteză a amoniacului este oxidarea catalitică parţială a CH_4 cu oxigen şi abur.

Compoziţia medie a gazelor de sinteză obţinute prin acest procedeu este:

H_2	71%	CO_2	25%
CO	3,5%	CH_4	0,5%

După cum se vede, gazul convertit conţine ca impurităţi mai ales CO_2, CO, O_2 şi în unele cazuri S, care otrăvesc catalizatorul.

Concentraţii echivalente de oxigen, vapori de apă, oxid şi bioxid de carbon duc la otrăvirea temporară (reversibilă) a catalizatorului.

În cazul cînd gazul de sinteză conţine permanent un procent mare de $CO + O_2$, au loc oxidarea continuă şi reducerea parţială a suprafeţei catalizatorului, deci reducerea duratei lui de viaţă.

În practică, gazul purificat nu trebuie să conţină mai mult decît 15—30 p.p.m. de $CO + CO_2 + O_2$.

Cel mai puternic se leagă de suprafaţa catalizatorului de sinteză compuşii sulfului, arsenului şi fosforului.

Un conţinut de 20—30 p.p.m. H_2S în gazul de sinteză, după 24 de ore, provoacă o otrăvire a catalizatorului cu caracter permanent.

Eliminarea CO_2 din gazul de sinteză se poate face prin mai multe procedee: spălarea cu apă sub presiune, spălarea cu soluţie de monoetanolamină, spălarea cu soluţie de K_2CO_3 fierbinte, spălarea cu apă amoniacală, spălarea cu soluţie de NaOH şi spălarea cu alcool metilic.

Dacă CO_2 urmează a se folosi la fabricarea ureei, cînd trebuie să posede un grad înalt de puritate, se foloseşte unul dintre procedeele chimice care separă CO_2 de 98—99%, ca spălarea cu o soluţie fierbinte de K_2CO_3 sau cu o soluţie de monoetanolamină.

Alcanolaminele cel mai frecvent utilizate în acest scop sînt: monoetanolamina, dietanolamina şi metildietanolamina.

Funcţiunea hidroxilică a aminelor contribuie la un înalt grad de miscibilitate cu apă şi la reducerea presiunii de vapori, iar funcţiunea aminică determină capacitatea de absorbţie.

Prin ridicarea temperaturii, bazicitatea soluţiilor descreşte mult, iar presiunea de vapori creşte rapid, favorizînd astfel, în faza de regenerare, eliminarea gazelor absorbite.

Monoetanolamina, $HO-CH_2-CH_2NH_2$ (MEA), este baza cea mai reactivă pentru îndepărtarea CO_2.

CO_2 poate fi absorbit de către MEA datorită naturii bifuncţionale a MEA, fiecare dintre cele două funcţiuni contribuind la reacţiile care au loc în soluţie. Reacţiile posibile sînt următoarele:

Reacţia de dizolvare a CO_2 prin grupa funcţională «amină», cînd se formează carbamat de MEA, care este o amidă a acidului carbonic:

$$CO_2 + HO\,CH_2CH_2NH_2 \rightleftarrows HOCH_2CH_2-NH-COOH \quad (1)$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$HOCH_2CH_2NHCOO^- + H^+$$

Reacţia de formare a carbamatului are o importanţă deosebită, deoarece de ea depinde randamentul de absorbţie şi ea, la rîndul ei, depinde de concentraţia de amine.

Echilibrul final al reacţiei de absorbţie depinde şi de reacţiile de formare a carbonatului din carbamat, deci şi de concentraţia în OH^-.

Reacţia aminei cu apa ca să genereze OH^- este urmată de atacul OH^- asupra CO_2 dizolvat:

$$HOCH_2CH_2NH_2 + H_2O \rightleftarrows HOCH_2CH_2NH_3^+ + OH^- \quad (2)$$
$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^- \quad (3)$$
$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (4)$$

Formarea ionului alchilat sub acţiunea OH^- este urmată de atacul asupra CO_2, prin acest ion producînd un ester al acidului carbonic:

$$HOCH_2CH_2NH_2 + OH^- \rightleftarrows {}^-OCH_2CH_2NH_2 + H_2O \quad (5)$$
$$CO_2 + {}^-OCH_2CH_2NH_2 \rightleftarrows {}^-OOCOCH_2CH_2NH_2 \quad (6)$$

CO_2 reacţionează cu apa să formeze acid carbonic:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (7)$$

După datele publicate de Clarke, datorită prezenţei în soluţie a protonilor de hidrogen, rezultat la dizolvarea CO_2 în MEA (1) poate avea loc reacţia:

$$R\,NHCOO^- + H^+ + R\,NH_2 \rightarrow RNHCOONH_2R \quad (8)$$

Viteza de absorbţie a CO_2 în MEA este considerată constantă, de 3,19 1/mol. s la 18°C şi de 5,4 1/mol. s la 25°C; ea depinde de concentraţia în amină şi este cea mai importantă dintre reacţii.

Reacția (2) se produce instantaneu; ea implică transferul de protoni de la oxigen la azot, este responsabilă de alcalinitatea soluției apoase și are o viteză constantă de 8,3 l/mol. s la 25°C.

Această reacție este urmată de disocierea instantanee în carbonat.

Reacțiile (5) și (6) au o viteză de 3.10^4 $l^2/mol^2.s$ la 25°C și este constantă pentru o anumită concentrație în amină, OH și CO_2. O astfel de exprimare are la bază faptul că reacția (5) realizează un echilibru instantaneu.

Reacția (7) se produce foarte încet, cu o viteză constantă de 0,025 l/mol.s la 25°C, astfel încît reacția are un efect neglijabil asupra reacției de absorbție.

Un alt fenomen care s-a constatat în soluția de MEA a fost modificarea conductivității soluției proaspăt preparate conținînd CO_2 și MEA, după menținere îndelungată. Acest efect a fost mai accentuat la concentrații scăzute de amină.

Măsurînd variația conductivității cu timpul a unei soluții de 0,1 *N* amină, care a fost convertită în carbamat în proporție de 4%, și notînd cu C_0 concentrația inițială a carbamatului și cu C—concentrația la timpul t rezultă:

$$\frac{C_0}{C_0 - C} = K_0 t \qquad (9)$$

rezistența va fi invers proporțională cu concentrația:

$$\frac{C_0}{C_0 - C} = \frac{1/R_\infty - 1/R_0}{1/R_\infty - 1/R} = \frac{(R_\infty - R_0)R}{(R_\infty - R)R_0}, \qquad (10)$$

care se reprezintă într-un sistem de coordonate cu o linie dreaptă.

Din înclinarea acestei linii se estimează viteza constantă a reacției (1) de $4 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} la 25°C, ceea ce confirmă datele menționate.

La capacitatea soluției de MEA de a reține CO_2, pe lîngă reacțiile chimice care au loc, trebuie să se țină seama și de existența CO_2 liber. Se știe că solubilitatea CO_2 în apă este de 0,034 moli/l, aceasta fiind influențată de prezența aminei și a diferiților ioni în soluție. Notînd cu A_i^0 concentrația de echilibru a CO_2 dizolvat și nereacționat, din date experimentale s-a constatat o valoare a acesteia aproximativ egală cu de 3 ori solubilitatea sa în apă.

Rezultatele experimentale asupra acestor ipoteze de mecanism de absorbție a CO_2 în soluție MEA au arătat că viteza de absorbție a CO_2 în soluția de MEA crește cu concentrația soluției în MEA, absorbindu-se aproximativ 0,4 moli/mol MEA și nu este decît slab influențată de timpul de contact.

Tabela 1

SOLUBILITATEA APARENTĂ A CO_2 NECOMBINAT ÎN SOLUȚIA DE MEA LA 25°C

P_{CO_2}, atm	A_i°, moli/l
1	0,092
0,5	0,046
0,25	0,023

CO_2 absorbit în soluția de MEA este eliminat și recuperat prin încălzirea soluției de MEA la temperaturi maxime de 125—130°C, luînd în considerație că la 150°C MEA începe să se descompună.

Concomitent cu eliminarea CO_2, are loc regenerarea soluției de MEA, pentru a fi utilizată într-un nou ciclu de absorbție.

Procedeul de purificare a gazelor de conversie cu MEA prezintă avantajul că dă un înalt grad de purificare, însă impune o aprofundată analiză a impurităților din gazele care urmează să fie îndepărtat CO_2, datorită unor pierderi nerecuperabile de amină prin antrenare în curentul de gaze cît și coroziunii instalației.

Numeroase lucrări s-au ocupat de explicarea coroziunii acide în soluțiile alcaline de MEA la pH = 10 și să găsească mijloace de prevenire a ei, astfel încît fierul să poată fi folosit în aceste instalații.

Studiile de coroziune ale sistemului alcanolamină au arătat un tip special de coroziune ca un filament, numită coroziune filiformă [1]. Studiile s-au făcut prin imersarea unor tipuri de oțel într-un sistem neagitat de MEA 1% și NaCl 5%.

Pe un eșantion de fier moale s-a constatat după 3 zile o coroziune de tip direcțional, care crește rapid, în formă de filament.

Sub filament, metalul a fost corodat mai departe, formînd un tub umplut cu un electrolit, care are un pH de aproximativ 4, în timp ce soluția are pH = 12.

Acest fluid cu pH scăzut are rol de anolit pentru o celulă electrochimică. Acțiunea soluției este susținută prin curentul de electrolit produs în tub.

Factorii care influențează viteza de creștere a filamentului sînt: filamentul începe să crească la o muchie ascuțită a eșantionului, direcția de creștere a filamentului este împotriva greutății, tipul oțelului și prepararea suprafeței nu au mare efect, iar creșterea filamentului este oprită prin îndepărtarea oxigenului din sistem.

Viteza de coroziune în sistemul dinamic menționat s-a constatat a fi de 2,4 mm/an.

Publicațiile lui R. V. Comeaux [4] se referă la coroziunea provocată de un sistem de etanolamină utilizată la spălarea unui amestec de gaz care conține CO_2 și H_2S, constatate în două unități de spălare cu amină (la o instalație de recuperare a etilenei) de 2,5 mm/an. Această viteză mare de coroziune a avut loc la suprafețele de oțel expuse la MEA diluată și caldă în fierbătoare și reactivatoare.

Există o serie de reacții care trebuie luate în considerare pentru a putea explica mecanismul de coroziunea în sistemul MEA — CO_2 — H_2S — H_2O, și anume:

În ciuda alcalinității mari a soluției de MEA, prima treaptă în procesul de coroziune este reacția cu H^+:

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 \qquad (11)$$

Reacția are loc cu H^+ provenit din disocierea carbamatului format prin reacția MEA cu CO_2.

De asemenea, concentrația în H^+ depinde de constanta de disociere a apei, care este maximă pentru temperatura de 130—140°C.

Avînd în vedere activitatea relativ mare a OH^- ($pH = 10$ la 25°C) concentrația Fe^{2+} nu poate depăși limita impusă de produsul de solubilitate a $Fe(OH)_2$ cînd se presupune că se formează o peliculă protectoare de $Fe(OH)_2$ peste punctele anodice.

Sub această limită, concentrația de Fe^{2+} într-un sistem care conține MEA poate fi exprimată astfel:

$$MEA = A$$

$$OH^- = (K_B)\left(\frac{MHOH}{MH^+}\right) \tag{12}$$

K_B = constanta de disociere a MEA

$$Fe^{2+}_{max} = \frac{K_{sp}\,Fe(OH)_2}{(OH^-)^2} = \left[\frac{K_{sp}\,Fe(OH)_2}{K_B^2}\right]\left[\frac{(MH^+)^2}{(MHOH)^2}\right] \tag{13}$$

Întrucît raportul:

$$\frac{MH^+}{MHOH}\left(\frac{\text{MEA total} - \text{MEA liberă}}{\text{MEA liberă}}\right) \tag{14}$$

este direct proporțional cu sarcina la un moment dat, rezultă că reducerea coroziunii în fază de vapori necesită o bună regenerare a soluției de MEA, pentru a fi adusă la $pH = 10$.

Reacția importantă pentru coroziune este treapta a doua a procesului de coroziune, în care concentrația în ioni Fe^+ se reduce prin chelatizarea pe suprafața materialului corodat cu formarea unui complex fier-MEA și eliminarea unui H^+, care furnizează o sursă de H^+ necesară la reducerea a jumătate din treapta 1:

$$HA^+ \rightarrow H^+ + A \tag{15}$$

$$A + Fe^{2+} \rightarrow FeA^{2+} \tag{16}$$

$$HA^+ + Fe^{2+} \rightarrow FeA^{2+} + H^+ \tag{17}$$

Valorile pH-ului soluției MEA la temperaturi de 130—145°C sînt mai scăzute, iar H^+ în acest caz este redus la reacțiile:

$$H_2A^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow FeA^{2+} + 2H^+ \tag{18}$$

$$2HA^+ + Fe^{2+} \rightarrow FeA_2^{2+} + 2H^+ \tag{19}$$

Constanta acțiunii maselor, în treapta a 2-a, care se produce în soluția de amină diluată și caldă, este:

$$\frac{(FeA^{2+})\,(H^+)}{(Fe^{2+})\,(HA^+)} = K_2;\left[\frac{FeA^{2+}}{(Fe^{2+})\,(A)}\right]\left[\frac{(H^+)\,(A)}{HA^+}\right] = K_2 \tag{20}$$

$$\frac{K_{FeA^{2+}}}{K_{HA^+}} = K_2 \tag{21}$$

Încercările de laborator făcute la 100—105°C arată o apropiere rapidă de echilibru, cînd coroziunea descrește mult. Schimbările bruște în viteza de coroziune de la neglijabil la peste 12 mm/an au fost observate la intervale de cîteva minute, adică după completarea dizolvării peliculelor de FeS, care s-au depus anterior (în cazul cînd există S^{2-} în soluție).

Cînd în soluție lipsesc ionii S^{2-}, deci FeS, astfel cum este situația în fierbător și secțiunea inferioară a regeneratorului, unde raportul $CO_2 : H_2S$ în gazul acid este mare, constanta acțiunii maselor va include factorii majori care influențează dizolvarea fierului prin substituirea H^+ în ecuația (21).

În sistemul MEA, H^+ în soluție depinde de concentrația MEA și de eficacitatea regenerării.

Factorii care afectează concentrația în H^+ variază după cum urmează:

$$MHOH \rightarrow MH^+ + OH^- \tag{22}$$

$$\frac{(MH^+)\,(OH^-)}{MHOH} = K_B \text{ (constanta de disociere a MEA)} \tag{23}$$

$$OH^- = (K_B)\left(\frac{MHOH}{MH^+}\right) \tag{24}$$

$$OH^- = \frac{K_w}{H^+} \tag{25}$$

$$H^+ = \frac{K_w}{(K_B)\left(\frac{MHOH}{MH^+}\right)} \tag{26}$$

K_w = constanta de disociere a apei.

Substituind această valoare a H^+ în reacția (20) se obține o valoare a constantei de disociere care servește ca model pentru coroziunea utilajelor de către MEA, în condițiile fierbător-regenerator, pentru orice poliamine sau agenți de chelare, astfel ca acid oxalic, acid formic rezultați din contaminarea cu oxigen a soluției:

$$K_2 = \left[\frac{Fe\,A^{2+}}{(Fe^{2+})\,(HA^+)}\right]\left[\frac{K_w}{(K_B)\left(\frac{MHOH}{MH^+}\right)}\right] \tag{27}$$

$$\frac{FeA^{2+}}{Fe^{2+}} = \left(\frac{K_{FeA^{2+}}}{K_{HA^+}}\right)(HA^+)\left(\frac{MHOH}{MH^+}\right)\left(\frac{K_B}{K_w}\right) \tag{28}$$

Se precizează că prezența unui anumit compus în sistem nu este importantă atîta timp cît valorile constantelor de stabilitate și concentrațiile sînt destul de mari pentru a da raporturi $\frac{FeA^{2+}}{Fe^{2+}}$ de diferite ordine de mărimi. Valorile reale ale constantelor sînt funcție de temperatură și concentrație ionică, coroziunea fiind mai avansată o dată cu creșterea concentrației în ioni FeA^{2+} solubili, care iau naștere la temperaturi ridicate și care fac să scadă conținutul în $Fe(OH)_2$, deci să dispară stratul protector de la suprafața metalului.

Din calculele făcute, în care s-au folosit valori înregistrate pentru temperaturi moderate, s-a constatat că, în absență de poliamină, Fe^{2+} va fi limitat de produsul de solubilitate al $Fe(OH)_2$ la $1{,}65 \cdot 10^{-7}$ moli/l. S-au calculat cantitățile de amină necesare să mărească de 100 de ori conținutul de fier solubil la echilibru, adică la $1{,}65 \cdot 10^{-5}$ moli/l.

Aceste cantități de amină pot fi obținute prin trecerea aminei uzate prin regenerator, cînd se presu-

pune că se obține o soluție cu *p*H echivalent cu logaritmul constantei de solubilitate a poliaminei, *p*H la care cantitățile de A și HA^+ sînt egale.

La *p*H = 8,9, fără adaos de poliamină, raportul $\frac{A}{HA^+} = 0{,}1$, deci o creștere de 100 de ori a fierului solubil la limita produsului de solubilitate a $Fe(OH)_2$.

Pe măsură ce cantitatea de poliamină necesară atingerii produsului de solubilitate a $Fe(OH)_2$ crește, crește și *p*H-ul soluției, deci va fi necesară o bună regenerare a soluției de MEA, chiar cu neutralizare, pentru a reveni la absorbție cu o soluție cu *p*H cît mai mare, care să anuleze efectul ionilor de H^+ care iau naștere la absorbție CO_2 și să se poată depune stratul protector de $Fe(OH)_2$ pe suprafața metalică.

Treapta a treia în mecanismul de coroziune se datorește prezenței H_2S și duce la regenerarea agenților de chelare în absorber:

$$FeA^{2+} + HS^- \rightarrow FeS + HA^+ \qquad (29)$$

Această reacție explică natura coloidală a FeS găsită în soluție și este susținută de faptul că coroziunea absorberului a fost neglijabilă.

Constanta acțiunii masei în treapta a treia de coroziune este:

$$K_3 = \frac{(FeS)\,(HA^+)}{(FeA^{2+})\,(HS^-)} \qquad (30)$$

În condițiile absorberului, amina se saturează cu FeS, și excesul de FeS prezent se depune pe suprafețele de oțel.

Înlocuind în relația (30) activitatea FeS = 1, valoarea lui HS^- și constanta produsului de solubilitate a FeS și multiplicînd cu A, se ajunge la relația:

$$K_3 = \frac{10^4}{K_2} \qquad (31)$$

în care K_2 este constanta de echilibru pentru treapta a doua în mecanismul de coroziune, iar:

$$\frac{K_2\,(H_2S)}{K_{sp}\,(FeS)} = 10^4 \qquad (32)$$

De aici rezultă că valoarea lui K_3 pentru regenerarea di-, tri- și tetraaminelor este $10^{9,8}$, $10^{7,7}$, $10^{6,1}$, valori care arată o regenerare completă și mai ales arată o proporție neglijabilă a reacției între FeS și ionii poliamină.

S-a constatat că pentru dizolvarea filmului de FeS depozitat este necesară o perioadă de timp îndelungată.

În concluzie, condițiile pentru o coroziune neglijabilă a oțelului în spălătoarele cu amină pentru gaze conținînd CO_2 și H_2S sînt:

$$S^{2-} \gg Fe^{2+} \qquad (33)$$

$$(S^{2-})\,(Fe^{2+}) \leqslant K_{sp}\,(FeS) \qquad (34)$$

sau:

$$OH^- \gg Fe^{2+} \qquad (35)$$

și:

$$(OH^-)^2\,(Fe^{2+}) \leqslant K_{sp}\,[Fe(OH)_2] \qquad (36)$$

Toți factorii care duc la micșorarea concentrației ionilor bivalenți sau *p*H-ul soluției minimalizează formarea filmului protector. De aceea este necesară o regenerare bună a soluției.

Concentrația ionică (săruri dizolvate) trebuie să fie mică, pentru a micșora constanta produsului de solubilitate.

Agenții de chelare previn atingerea constantelor produsului de solubilitate prin scăderea Fe^{2+} în soluția caldă, unde conținutul total de sulfuri este scăzut, iar chelații de fier nu sînt stabili în soluții cu conținut mare de sulfuri din absorber, și agenții de chelare sînt regenerați după mecanismul:

$$\begin{cases} Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 & \text{(în regenerator, la cald)} \quad (37) \\ \text{în amină} \quad FeA^{2+} + H^+ \rightleftarrows HA^+ \\ \text{rece} \quad HS^- \longrightarrow HA^+ + FeS \end{cases}$$

Din cele expuse rezultă că fenomenul de coroziune asupra fierului în sistemul MEA — CO_2 — H_2O există, la baza acestui fenomen stînd chiar reacția de absorbție a CO_2 în MEA.

Acest fenomen de coroziune în sistemul MEA — H_2O — CO_2 — H_2S asupra utilajelor de oțel a constituit o permanentă preocupare, care a dus la găsirea de diferiți factori care provoacă această coroziune și la elaborarea de metode pentru minimalizarea ei.

Un factor principal care contribuie la scăderea acțiunii corosive a acestui sistem este respectarea parametrilor de funcționare a procesului.

Procedeele cel mai des folosite pentru evitarea acestor inconveniente au fost: utilizarea inhibitorilor de coroziune, a agenților de neutralizare, care să micșoreze efectul produselor acide care iau naștere în timpul absorbției și, în ultimă instanță, utilizarea diferitelor materiale rezistente la coroziune.

Lucrările de laborator efectuate la ICECHIM cu scopul stabilirii posibilităților de micșorare a coroziunii în instalații de spălare a gazelor de coroziune de CO_2 cu soluție de monoetanolamină în fabricarea amoniacului la Combinatul chimic-Craiova s-au axat pe utilizarea inhibitorilor de coroziune.

Determinarea vitezei de coroziune în laborator s-a făcut într-o soluție de MEA 15% în apă în care s-a barbotat CO_2 în prezența unui eșantion din OL-38 (sau V2A) imersat în soluție, menținînd temperatura la 105°C și volumul soluției constant. Imaginea la microscop a eșantionului OL-38 neutilizat este redată în figura 1. După 14 zile de funcționare, s-a constatat o coroziune puternică asupra eșantionului din OL-38, înregistrînd o viteză de coroziune de 0,29 mm/an (tabela 2).

De asemenea s-a observat că viteza de coroziune crește cu timpul de expunere, respectiv pe măsură ce se formează puncte de coroziune, aceasta se produce din ce în ce mai repede. În figura 2 este redată imaginea acestui eșantion corodat, la microscop.

Acțiunea de coroziune a acestui sistem asupra eșantionului din V2A a fost neglijabilă, indicînd o viteză de coroziune de 0,0017 mm/an, imaginea eșantionului supus coroziunii la microscop fiind redată în figura 3.

Tabela 2

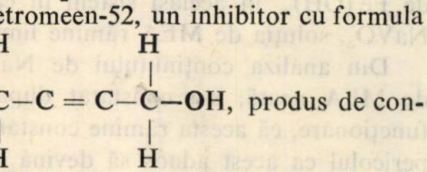
VITEZA DE COROZIUNE A SISTEMULUI MEA–CO_2–H_2O ASUPRA OL-38

Timpul de funcţionare, zile	Metalul utilizat	Greutatea eşantionului, g	Pierderile în greutate, g	Compoziţia soluţiei					P, mm/an
				*p*H iniţial	*p*H final	Fe, g/l	CO_2, g/l	MEA, g/l	
5	OL	4,5513	0,0093	11,8	9,1	0,065	123	159	0,14
14	OL	12,0726	0,0508	11,8	8,3	0,15	134	161	0,29
21	OL	14,2654	0,1189	11,8	8,0	0,46	114	165	0,38
14	V2A	6,9051	0,0001	11,8	9,2	0,0015	151	161	0,0017

Dintre inhibitorii de coroziune indicaţi de literatura de specialitate, pentru sistemul MEA – CO_2–H_2O cei mai recomandaţi sînt: vanadat de sodiu, silicat de sodiu şi Petromeen 52.

Silicatul de sodiu, fiind un produs uşor accesibil, a fost primul inhibitor pe care s-au efectuat încercările. Folosind silicat de sodiu cu 7,9% Na_2O şi 24,5% SiO_2, în proporţie de 0,25% în soluţie de MEA 15% în apă, s-a constatat că în primele ore de funcţionare, deci în prezenţă de CO_2, în soluţie apare un precipitat gelatinos (SiO_2), care apoi dispare, deoarece se depun pe eşantion, formînd un strat izolator. În aceste condiţii, după 14 zile de funcţionare eşantionul a crescut în greutate, iar conţinutul de fier al soluţiei a fost foarte mic (0,002 g/l). Considerînd că stratul izolator de SiO_2 depus pe ţevile schimbătoarelor de căldură ar putea să schimbe defavorabil transferul de căldură, s-a considerat nepotrivită utilizarea acestui inhibitor.

Un alt inhibitor mult recomandat în literatură pentru absorbţia CO_2 în MEA în cazul industriei petroliere este Petromeen-52, un inhibitor cu formula



generală $RN-C(H)-C(H)=C(H)-C(H)-OH$, produs de condensare a polietilenaminei cu alcooli nesaturaţi, utilizaţi în proporţie de p.p.m.

Acest inhibitor procurat de la firma Betz Laboratorium – S.U.A. a fost supus încercărilor de coroziune în sistemul MEA – CO_2 – H_2O, în prezenţă de eşantion OL-38.

Rezultatele obţinute după 14 zile de funcţionare, redate în tabela 3, au arătat că acest inhibitor nu este eficace pentru mediul de reacţie prezent, indicînd o viteză de coroziune de 0,15 mm/an pentru un adaos de Petromeen-52 de 0,05 – 0,1% în soluţie de MEA 15%.

Imaginea eşantionului corodat în prezenţă de Petromeen-52 este reprezentată în figura 4.

Unul dintre inhibitorii de coroziune care a dus la rezultate satisfăcătoare a fost vanadatul de sodiu.

Prin adăugarea acestuia în sistemul MEA – CO_2 – H_2O în prezenţă de OL-38, în proporţie de 0,01–0,2%, s-a constatat o scădere bruscă a vitezei de coroziune de la 0,29 la 0,0005 mm/an, vanadatul de sodiu fiind deci un inhibitor potrivit pentru micşorarea coroziunii în acest sistem asupra fierului. Pierderea în greutate a eşantionului cît şi viteza de coroziune, în mm/an, sînt mult sub limita admisă ca un metal să se considere rezistent într-un anumit

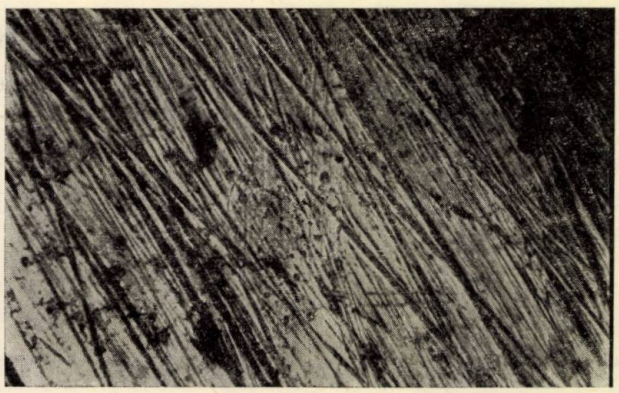


Fig. 1. Imaginea la microscop a eşantionului de OL-38 neutilizat.

Fig. 2. Imaginea la microscop a eşantionului OL-38 supus coroziunii în sistemul MEA-CO_2-H_2O fără adaos de inhibitor.

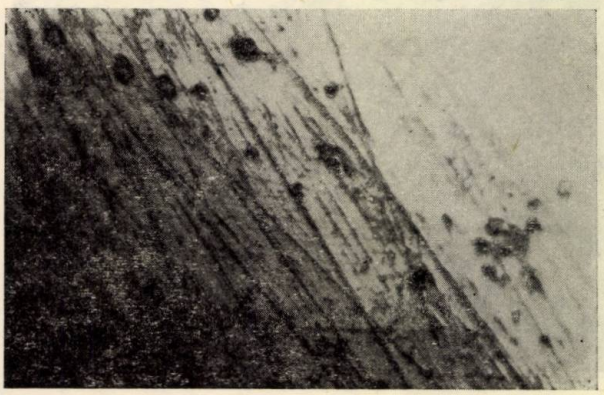


Fig. 3. Imaginea la microscop a eşantionului de V2A supus coroziunii în sistemul MEA-CO_2-H_2O fără adaos de inhibitor.

Tabela 3

VITEZA DE COROZIUNE A SISTEMULUI MEA–CO_2–H_2O ÎN PREZENȚĂ DE PETROMEEN-52 ASUPRA OL-38

Petromeen-52, %	Greutatea eșantionului, g	Pierderile în greutate, g	*p*H	Compoziția soluției			*P*, mm/an
				Fe, g/l	CO_2, g/l	MEA, g/l	
0,1	11,3144	0,0208	8,8	0,166	155	134	0,15
0,05	11,9158	0,0166	8,7	0,086	149	151	0,12
0,02	9,3304	0,0302	9,0	0,112	147	143	0,15
0,01	11,8342	0,0198	8,9	0,121	151	149	0,14

Tabela 4

VITEZA DE COROZIUNE A SISTEMULUI MEA–CO_2–H_2O ÎN PREZENȚĂ DE VANADAT DE SODIU ASUPRA OL-38

Adaosul de $NaNO_3$, %	Greutatea eșantionului, g	Pierderile în greutate, g	Compoziția soluției uzate					*P* mm/an
			*p*H inițial	*p*H final	Fe, g/l	CO_2, g/l	MEA, g/l	
0,2	14,3257	0,0001	11,8	9,3	0,014	127	157	0,0005
0,15	12,1348	0,0001	11,8	9,5	0,004	115	151	0,0005
0,1	14,2005	0,0001	11,8	9,5	0,009	134	149	0,0005
0,05	11,4467	0,0000	11,8	8,3	0,003	115	145	—
0,01	15,2194	0,0001	11,8	8,5	0,003	123	151	0,0005

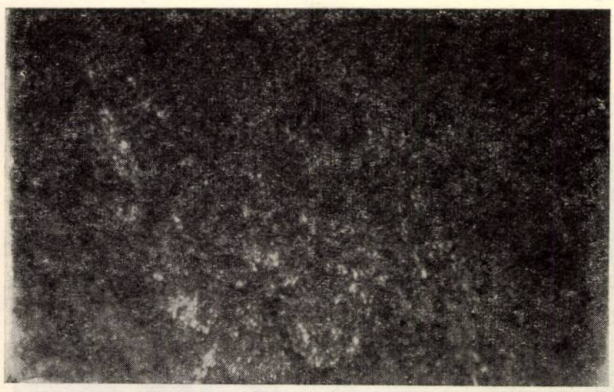


Fig. 4. Imaginea la microscop a eșantionului din OL-38 supus coroziunii în sistemul MEA-CO_2-H_2O cu adaos de 0,05% Petromeen-52.

sistem, conținutul soluției uzate în fier confirmînd aceasta.

Spre deosebire de sistemul MEA — CO_2 — H_2O — — OL-38 fără adaos de inhibitor, care după un timp de funcționare formează un precipitat abundent de $Fe(OH)_3$, în același sistem în care s-a adăugat $NaVO_3$, soluția de MEA rămîne limpede.

Din analiza conținutului de $NaVO_3$ din soluție de MEA uzată, s-a constatat după 21 de zile de funcționare, că acesta rămîne constant, deci nu există pericolul ca acest adaos să devină ineficace.

Imaginea la microscop a eșantioanelor din OL-38 supus probelor de coroziune în prezență de vanadat de sodiu, este reprezentată în figurile 5 și 6, de unde se observă că imaginea suprafeței metalice supuse coroziunii este identică cu suprafața metalului neutilizat.

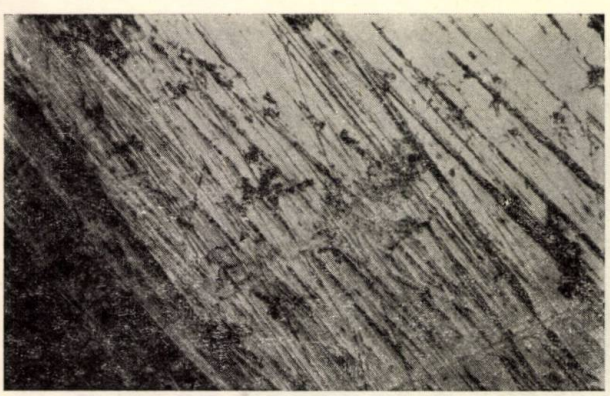


Fig. 5. Imaginea la microscop a eșantionului OL-38 supus coroziunii în sistemul MEA-CO_2-H_2O în prezență de 0,15% vanadat de sodiu.

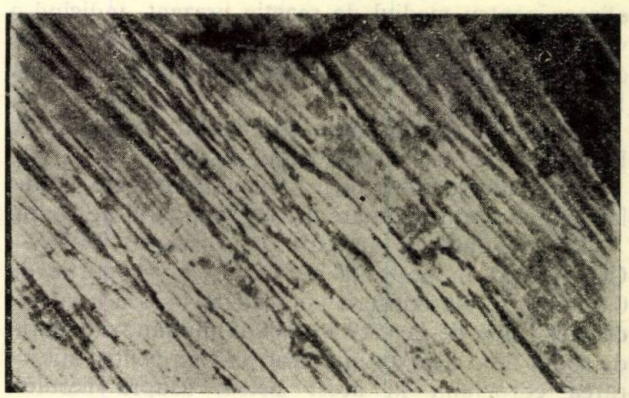


Fig. 6. Imaginea la microscop a eșantionului de OL-38 supus coroziunii în sistemul MEA-CO_2-H_2O în prezență de 0,05% vanadat de sodiu.

Din cele expuse rezultă că utilizarea de inhibitori de coroziune ca adaos în soluție de MEA necesară absorbției CO_2 în instalațiile de amoniac, completată cu realizarea parametrilor de funcționare proiectați, poate constitui o posibilitate de micșorare a coroziunii în această instalație.

Bibliografie

1. Sudbury, I. D., Riggs, O. L. și Leterle, J. F. În: Petroleum Refiner, 37, nr. 5, 1958, p. 183–184.
2. Moldovan, I. și Chivu, Gh. Tehnologia îngrășămintelor minerale 2, București, 1964, p. 63–82.
3. Emmert, R. E. și Picford, R. L. În: A. I. Ch. E. J., 8, nr. 2, 1962, p. 171.
4. Comeaux, V. R. În: Petroleum Refiner, 41, nr. 5, 1962, p. 141.
5. Hale, G. D. În: Chem. Eng. Progres., 56, nr. 10, 1960, p. 52–58.
6. Gasanov, B. G. Ucenie Zapiski Moskov. Gasud. Pedagog. Inst. im V. I. Lenina, nr. 146, 1960, p. 170–175.
7. Popova, E. În: Kholodil. Tekh., 34, nr. 8, 1957, p. 39–43.
8. Murabyanski, V. În: Kholodil. Tekh., 34, nr. 4, 1957, p. 17–21.
9. Froning, A. K. și Langworthy, R. L., U.S. 2826516, 11 mart. 1958.
10. Froning, A. K. În: Ind. Eng. Chem., 50, nr. 1, 1958, p. 737–738.
11. Mc. Creary Elmer. U.S. 2890931, 16 iun. 1959.
12. Litvinenko, M. În: Sb. Nauk. Tr. nr. 10, 1960, p. 143–163.
13. Batoniak, R. În: Chem. Prùmysl., 12, 1962, p. 493–496.
14. * * * U.S. 2776870, 8 ian. 1957.
15. Mattley, J. R. și Fincher, D. R. În: Materials protection, 2, nr. 8, 1963, p. 26–30.
16. Hack, K. M. și Hall, B. B. În: Chem. Eng., Trans. Inst. Chem. Eng., 43, nr. 9, 1965, p. 282.
17. * * * În: Neftepererabotka i Neftehim. Nauk Tehn. Sb. 4, 1964, p. 38–41.
18. Larry, F. În: Oil Gas J., 50, 1958, p. 82–83.
19. Kotsev, K. În: Him i Ind. (Sofia), 29, nr. 2, 1957, p. 7–9.
20. Beskov, S. D., Komitet po Korrosii i Zaschcite Metala Sbornik, nr. 2, 1957, p. 14–25.
21. Astarita, G. În: Ricerca Sci., 30, 1960, p. 658–666.
22. Clarke, J. K. A. În: I.C.E., Fundamentals, 3, nr. 3, 1964, p. 239.
23. Muhlbauer, H. G. și Monaghan, P. R. În: Oil Gas J., 55, nr. 17, 1957, p. 130–145.
24. * * * În: Oil în Canada, 9, nr. 38, 1957, p. 18–24.
25. Sherwood, P. În: Het Gas, 7, 1957, p. 233–237.
26. Hofmayer, R. G. În: Am. Chem. Soc., Dev. Petrol Chem., nr. 2, 1956, p. 95–99.
27. Froning, H. K. și Jones, H. J. În: J. Chem. Eng., 4, nr. 10, 1959, p. 85–92.
28. Ganz, S. N. În: J. Prikl. Him., 32, 1959, p. 227–230.
29. Kromov, B. K. În: Gazovaia, Prom., 5, nr. 5, 1960, p. 48–51.
30. Leonov, A. În: Him. Prom., 1961, p. 282–286.
31. Astarita, G. În: Chem. Eng. Sci., 16, 1961, p. 202–207.
32. * * * În: Chim. Anal. (Paris), 46, nr. 6, 1964, p. 306–307.
33. * * * În: Trans. Faraday Soc., 51, 1955, p. 1 703–1 709.
34. * * * În: Kholodil'naya Tekh., 32, nr. 2, 1955, p. 59–64.

Știri din întreprinderi

Se extind Uzinele de produse sodice din Govora

La Uzinele de produse sodice din Govora se execută lucrări de extindere la principalele secții productive. Astfel, la secția var s-au montat două cuptoare; la secția de purificare a saramurei și secția de absorbție, distilare și carbonatare s-au efectuat construcții metalice; la secția de calcinare s-a construit un coș de fum. Prin lucrările de extindere producția anuală de sodă calcinată se va dubla.

Procedeu original pentru obținerea detergenților biodegradabili

Un colectiv de specialiști de la Combinatul petrochimic — Ploiești, în colaborare cu Catedra de tehnologie chimică organică a Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" din București, a pus la punct un procedeu original pentru obținerea detergenților biodegradabili. În scopul definitivării soluțiilor stabilite în laborator, s-a proiectat o instalație-pilot.

O nouă secție de dizolvanți organici

La Fabrica de produse chimice Margina din regiunea Banat se construiește o nouă secție de fabricare a dizolvanților organici. Dotată cu utilaje automate, aparatură de precizie pentru reglarea controlului parametrilor tehnologici, aceasta va avea o productivitate de aproape patru ori mai mare în comparație cu vechea secție.
Din dizolvanții organici ce se vor extrage aici se vor produce acetat de butil și acetat de etil, în cantități care vor asigura întregul necesar, de asemenea substanțe pentru industria de materiale plastice, antibiotice, lacuri, vopsele din țară. Noua secție intră în funcțiune în anul 1967.

Acțiuni pentru realizarea catalizatorilor de calitate superioară

Colective ale institutelor de cercetări ale Academiei și institutelor departamentele din industria chimică, precum și specialiști din institutele de învățămînt superior au studiat proprietățile și tehnologiile de fabricație a catalizatorilor industriali. Ca urmare, s-au înregistrat unele realizări de prestigiu pentru țara noastră în obținerea catalizatorilor utilizați la reformarea benzinei, la fabricarea butadienei, a acidului sulfuric, a aldehidei formice, a aluminelor catalitic active, a catalizatorilor pentru conversia oxidului de carbon etc.
Activînd în acest sens, Ministerul Industriei Chimice a inițiat organizarea unei brigăzi complexe de cercetare avînd ca obiectiv realizarea unor catalizatori pentru fabricarea butadienei. Ea este alcătuită din cercetători de la Centrul de chimie organică al Academiei, de la Institutul Petrochim, Ploiești și Laboratorul central al Combinatului de cauciuc sintetic din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej. Activitatea brigăzii s-a concretizat în îmbunătățirile aduse catalizatorului vechi, dar s-au realizat și cîteva tehnologii pentru fabricarea unui nou tip de catalizator autoregenerativ, aflat în probe industriale, cu performanțe mai bune decît ale celui precedent, care va aduce un spor anual de 4 000–5 000 t în producția de cauciuc.

La Ministerul Industriei Chimice există preocuparea înființării unui Centru de cercetări catalitice și control al producției pentru perioada 1968–1970. De asemenea Centrul de chimie organică intenționează organizarea unei secții puternice pentru cercetarea proceselor catalitice în cadrul Academiei.

Pentru îmbunătățirea condițiilor de muncă în întreprinderile industriei chimice

Pentru rezolvarea unor probleme majore legate de îmbunătățirea condițiilor de muncă în întreprinderile industriei chimice în perioada 1960–1965 s-au cheltuit 500 mil. lei. Pentru același scop, în 1966 s-au alocat 135 mil. lei.
O atenție deosebită se acordă cercetării unor probleme legate de protecția muncii. Astfel, în planul de cercetare pe perioada 1966–1970 sînt prevăzute să fie realizate în cadrul Ministerului Industriei Chimice 46 teme a căror aplicare va duce la reducerea noxelor, prevenirea accidentelor și îmbolnăvirilor profesionale, la reducerea efortului fizic. De asemenea, a fost solicitat concursul Institutului de cercetări științifice pentru protecția muncii, precum și al altor institute de cercetări din țară pentru rezolvarea unor probleme de tehnica securității și protecția muncii. În numeroase unități din industria chimică s-a redus treptat timpul de lucru, ajungîndu-se ca în anul 1966 un număr de peste 12 000 angajați să beneficieze de program de lucru de 6 ore și chiar 4 ore. Tot în 1966 au beneficiat de concedii suplimentare plătite peste 42 000 angajați din unitățile industriei chimice și s-au plătit sporuri pentru condiții de muncă deosebite în valoare de circa 50 mil. lei.

L. Esayan

Folosirea maşinilor de calcul electronice în ingineria chimică

II. PROIECTAREA SCHIMBĂTOARELOR DE CĂLDURĂ

Proiectarea utilajelor chimice cu ajutorul calculatoarelor electronice se află într-un stadiu foarte avansat în străinătate. Articolul de faţă* încearcă să stabilească bazele folosirii calculatoarelor electronice la dimensionarea tehnologică şi mecanică a schimbătoarelor de căldură multitubulare utilizate în mod curent în industria chimică.

Datele prezentate constituie rezultatele primei încercări de proiectare în ţară a unui utilaj chimic, prin această tehnică de calcul. Din cauza dublei lipse de experienţă, şi anume a tehnologului în tehnica utilizării calculatoarelor şi a matematicianului programator şi operator al maşinii de calcul în specificul tehnologiei chimice, s-a început cu un model simplificat de calcul, urmînd ca apoi, beneficiind de experienţa cîştigată, să se treacă la modele mai complexe. Modelul adoptat (model 1) prinde numai aspectul termic al procesului între limitele unor ipoteze simplificatoare.

Procesul de elaborare a lucrării s-a desfăşurat după modul schiţat în prima parte a lucrării, etapele parcurse fiind următoarele:

1. Stabilirea scopului lucrării.

2. Justificarea folosirii calculatorului la dimensionarea schimbătoarelor de căldură.

3. Alegerea ipotezelor de calcul.

4. Elaborarea modelului matematic a algoritmului şi a schemei logice (model 1).

5. Alegerea maşinii adecvate.

6. Elaborarea programului.

7. Verificarea programului la maşină şi rezultatele obţinute.

Ca etape ulterioare de parcurs, spre epuizarea practic completă a scopului propus, mai sînt necesare în continuare următoarele lucrări:

8. Folosirea calculatorului cifric pentru stabilirea gradului în care influenţează variabile independente pe cele dependente în scopul precizării căii de urmat la completarea modelului iniţial.

9. Perfecţionarea modelului termic şi completarea sa cu relaţiile de pierderi de presiune, optimizare şi dimensionare mecanică (modelele 2 şi 3).

10. Folosirea unui calculator analogic pentru modelarea schimbătorului, în scopul obţinerii de informaţii cu privire la alegerea aparaturii de reglare automată.

1. Scopul lucrării

Dimensionarea tehnologică a schimbătoarelor de căldură comportă un calcul laborios atît prin numărul şi structura relaţiilor ce trebuie folosite cît şi din cauza caracterului iterativ al calculelor. Relaţiile care dau coeficienţi parţiali de transfer de căldură (în ţevi şi între ţevi) conţin mărimi subunitare şi supraunitare la puteri fracţionare. Din această cauză, aproape întotdeauna proiectantul reduce calculul schimbătorului de căldură la obţinerea ariei de transfer de căldură prin divizarea fluxului de căldură la media logaritmică a diferenţelor de temperatură şi la un coeficient total de transfer de căldură apreciat, şi nu calculat. Alegerea acestuia se face în funcţie de starea de agregare a mediilor care schimbă căldura, între valoarea minimă şi maximă tabelată pentru cazul respectiv. Deoarece însă limitele acestea sînt foarte largi şi indicarea factorilor de care depind ele, foarte orientativă, alegerea coeficientului total se face arbitrar şi, bineînţeles, către limita inferioară acoperitoare. Rezultatul obţinut este rotunjit şi el acoperitor, astfel încît se ajunge în final la un utilaj a cărui supradimensionare întrece cu mult marja raţională.

S-ar putea crede că în acest fel s-a obţinut certitudinea că schimbătorul va corespunde scopului. Totuşi, nu numai mărirea ariei de transfer decide intensitatea transferului, dar şi modul în care ea este realizată. Dintre două schimbătoare cu aceeaşi arie de transfer folosite la acelaşi caz dat, în cel mai scurt vitezele fluidelor vor fi mai mici. Deoarece coeficienţii de transfer scad cu scăderea vitezei (în ţevi aproape proporţional), rezultă că în schimbătorul mai scurt coeficientul de transfer este mai mic decît în cel lung. În consecinţă, dacă surplusul de arie adoptat pentru acoperire se realizează prin adoptarea unui schimbător de aceeaşi lungime, dar cu mai multe ţevi, viteza va scădea şi, deci, coeficientul de transfer real va fi mai mic decît cel ales iniţial. În acest fel s-a adoptat un utilaj mai scump, fără a se avea certitudinea asigurării transferului de căldură necesar.

Din cele expuse, scopul lucrării se conturează în mod clar, şi anume:

Prin introducerea calculului la maşină se asigură o proiectare raţională a schimbătoarelor de căldură în cursul căreia se folosesc relaţiile cele mai exacte, se face acordul între vitezele admise la calculul coeficienţilor de transfer şi cele reale printr-un calcul iterativ, se ţine seamă de pierderile de presiune în cele două spaţii, se găseşte poziţia optimă din punct de vedere economic între un cost minim de investiţie şi un cost minim de exploatare (două deziderate antagoniste) şi, în final, se dimensionează mecanic schimbătorul rezultat.

2. Justificarea folosirii calculatorului electronic la dimensionarea schimbătoarelor de căldură

Existenţa condiţiilor care justifică folosirea calculatoarelor la dimensionarea schimbătoarelor se stabileşte pe baza celor expuse în articolul anterior (nota I).

În legătură cu aceste aspecte, la schimbătoarele de căldură se constată următoarele:

a) Schimbătorul de căldură constituie un utilaj foarte des întîlnit în instalaţiile din industria chimică. S-ar putea spune că este cel mai frecvent utilaj chimic. Deci, calculul său se repetă des, îndeplinindu-se astfel prima condiţie.

b) Funcţionarea unui schimbător se poate prinde în relaţii matematice al căror ansamblu constituie un model matematic care reprezintă corect fenomenele ce au loc în schimbător. Acest model poate fi transpus într-un algoritm.

c) Greutatea, şi deci şi costul schimbătoarelor de căldură dintr-o instalaţie, constituie o cotă substanţială din greutatea totală a utilajelor, atît din cauza numărului lor mare cît şi din cauza structurii lor multitubulare, care le conferă o greutate mare.

* Prima parte a lucrării s-a publicat în Rev. Chim, nr. 12, 1966, p. 734.

După o apreciere grosieră, cota aceasta este în medie de 15% din valoarea totală a utilajelor. Dacă se consideră ca exemplu o instalaţie avînd 1 000 t de utilaj, cu un cost mediu de 30 lei/kg utilaj, valoarea schimbătoarelor revine deci la 4,5 mil. lei din valoarea totală de 30 mil. lei. Rezerva de proiectare fără impunerea condiţiei de optim (rezultată însă în urma unui calcul complet) fiind uzual de 15%, iar rezerva la proiectarea optimală cu calculatorul fiind numai de 3%, rezultă că prin proiectarea optimală cu calculatorul se pot obţine 12% din 4,5 mil. lei, adică 550 000 lei numai la capitolul schimbătoare, adică 1,8% economie la valoarea totală a utilajelor. În realitate, deoarece schimbătoarele nu se calculează corect, rezerva de 15% de mai sus este de fapt mult mai mare, şi economia care s-ar realiza ar fi corespunzător mai mare.

Calculul de dimensionare al unui schimbător (conform modelului 1, adică un program fără optimizare) la calculatorul Eliott 803 de la Hunedoara a durat în total:

3 min introducerea programului;
15 s introducerea datelor iniţiale;
5 s calculul propriu-zis;
15 s furnizarea rezultatelor de către maşină.

Deci, un total de aproximativ 3,5 min pe schimbător. Se admite că în instalaţia adoptată ca exemplu arexista 20 de schimbătoare, dar cu numai două programe distincte. Conform calculelor preliminare pentru elaborarea modelului 3, adică modelul complet care va include şi optimizarea, rezultă că programul corespunzător ar fi aproximativ de două ori mai mare. Se poate afirma că şi duratele de lucru la calculator indicate vor fi aproximativ duble.

În consecinţă, durata de ocupare a calculatorului la calculul tuturor schimbătoarelor din instalaţie poate fi apreciată la circa 20 min. Luînd în consideraţie şi timpii morţi, se poate majora durata la 2 ore. Costul unei ore de calcul la maşina de la Hunedoara fiind de circa 700 lei, rezultă deci o sumă de circa 1 400 lei drept cost al calculului. Această cheltuială este evident neglijabilă faţă de economia de 550 000 lei apreciată.

Termenul de recuperare a costului maşinii folosite, adică 2,5 mil. lei, prin economia realizată numai prin calculul schimbătoarelor (din instalaţia de 1 000 t) este de circa 10 ore.

Bineînţeles că în situaţia în care nu se va putea asigura maşinii calculul în bloc al celor 20 de schimbătoare de căldură, ea va trebui să fie folosită la calculul altor utilaje, rezolvarea problemelor administrative, metode PERT etc. care vor concura la amortizarea costului calculatorului.

d) Justificarea folosirii calculatorului electronic pe linia scăderii considerabile a posibilităţii erorilor de calcul este valabilă şi în cazul schimbătoarelor, deoarece complexitatea calculului generează erori frecvente în cazul calculului manual.

e) În fine, o justificare numai aparent neponderabilă constă în eliberarea proiectanţilor de munca de rutină şi crearea deci a posibilităţii pentru munca de concepţie şi, în final, accelerarea ciclului de calcul.

Experienţa ţărilor înaintate care au introdus calculatoarele în general şi în industria chimică în special confirmă calitativ şi cantitativ afirmaţiile precedente. Calculul schimbătoarelor de căldură la maşina electronică a început încă de acum 10 ani. În prezent, în S.U.A. aceste calcule sînt efectuate de numeroase întreprinderi chimice, petrochimice şi de prelucrare a gazelor. După datele societăţii Du Pont de Nemours, această firmă a calculat în anul 1958 50% din schimbătoarele sale cu ajutorul maşinilor şi se prevede că în viitorul apropiat procentul se va mări la 80%. Kellog Company, American Institute of Chemical Engineers, Esso Research and Engineering Company folosesc în acest scop maşini medii şi chiar mari. În R. S. Cehoslovacă, analiza statistică comparativă a rezultatelor calculelor cu ajutorul maşinii faţă de calculul manual în cazul a 19 schimbătoare a pus în evidenţă o economie chiar mai mare decît cea apreciată de autori, şi anume de 17% în loc de 12%. S-a calculat că amortizarea unei maşini NE-803 A în cazul acestei economii are loc în decurs de 1,5—2 luni de funcţionare.

Concluzia consideraţiilor arătate este că în cazul schimbătoarelor sînt satisfăcute condiţiile necesare pentru folosirea calculatoarelor electronice la proiectarea lor.

3. Ipotezele de calcul la modelul 1

Alegerea ipotezelor fiind făcută în situaţia de pionierat în care ne aflăm, unele dintre acestea au caracter simplificator. Ipotezele adoptate au fost următoarele:

1. Modelul matematic exprimă numai fenomenul de transfer de căldură.

2. Modelul se conformează normei de schimbătoare de căldură în ceea ce priveşte lungimea fasciculului de ţevi, diametrul ţevilor şi vitezele de curgere (nu s-a ţinut însă seamă de tipurile dimensionale din normă).

3. Se consideră dimensionarea unui schimbător, şi nu performanţa unui schimbător dat.

4. Schimbătorul este de tip multitubular, iar fluidele nu suferă schimbare de fază.

5. Direcţiile relative de curgere sînt: în curent mixt şi încrucişat.

6. Nu s-au inclus corecţiile pentru Δt_m mixt şi încrucişat.

7. Regimul de curgere în ţevi este turbulent.

8. Numărul lui Reynolds în spaţiul intertubular este mai mare decît 2 000.

9. S-a neglijat corecţia pentru media logaritmică a diametrelor ţevilor.

10. S-au neglijat pierderile de căldură în mediul ambiant.

4. Modelul matematic şi algoritmul său

Modelul matematic prezentat este foarte detaliat, şi din această cauză se confundă practic cu algoritmul său. Modelul este format dintr-o serie de relaţii de calcul şi din condiţiile de aplicabilitate a acestor relaţii. Condiţiile acestea sînt reprezentate de fapt de cifre care delimitează domeniul de aplicabilitate a relaţiei respective din model. De exemplu, pentru ca să se poată calcula α_1 cu relaţia 16 trebuie îndeplinite condiţiile 12, 13 şi 14, adică de exemplu Re_1 trebuie să fie mai mare decît 10 000 şi mai mic decît 100 000. Condiţiile acestea impun maşinii drumul pe care trebuie să-l urmeze în efectuarea calculului. Condiţiile logice se exprimă prin relaţia de ordine a unei mărimi calculate de maşină faţă de un număr fix dat: mai mic, mai mare sau egal. În fiecare dintre aceste cazuri se indică în algoritm care va fi relaţia pe care maşina o va lua în considerare mai departe. Din cauza caracterului de decizie care rezultă din ele, aceste condiţii sînt numite condiţii logice.

Dimensionarea tehnologică urmează, în general, calea indicată în « Procese şi aparate» de A. G. Kasatkin şi reprezintă metoda care trebuie folosită în calculul manual. Nu se face apel la relaţiile fundamentale diferenţiale ale schimbului de căldură. Ipoteza lipsei de schimbare de fază înseamnă şi lipsa unei variaţii bruşte şi importante a parametrilor mediilor.

De model sînt strîns legate şi introduse la începutul programului datele obligatorii. În cazul de faţă aceste date sînt parametrii nominali din norma de schimbătoare de căldură, şi anume:

a) lungimea ţevilor, $l = 1;\ 1{,}5;\ 2;\ 2{,}5;\ 3;\ 4;\ 5;\ 6$

b) diametrul ţevilor, $d_1 = 0{,}015;\ 0{,}030;\ 0{,}050$

$d_2 = 0{,}018;\ 0{,}038;\ 0{,}057$

c) vitezele admisibile ale fluidelor, m/s

spaţiul	lichid		gaz	
	min	max	min	max
tubular (W_1)	0,30	1,65	5	25
intertubular (W_2)	0,15	0,85	1,5	8

Se cunosc următorii parametri: t_1', t_2', t_1'', t_2'', C_1, C_2, G_1, γ_1, γ_2, η_1, η_2, λ_1, λ_2, λ_t, ∂_i, ∂_e şi λ_e.

Se aleg următorii parametri: W_{a_1}, W_{a_2}, şi l_a (toate conform valorilor nominale din normă).

În continuare se dau relațiile de calcul și condițiile logice.

Relațiile de calcul

$$\Delta t_1 = t_1' - t_1'' \tag{1}$$

$$\Delta t_2 = t_2' - t_2'' \tag{2}$$

$$Q = G_1 C_1 \Delta t_1 \tag{3}$$

$$G_2 = \frac{Q}{C_2 \cdot \Delta t_2} \tag{4}$$

$$R = \frac{G_2 C_2}{G_1 C_1} \tag{5}$$

$$\Delta t_m = \frac{\Delta t' - \Delta t''}{\ln \dfrac{\Delta t'}{\Delta t''}} \tag{6}$$

$$t_{m_2} = \frac{Rt'' + \Delta t_m - t_1'}{R - 1} \tag{7}$$

$$t_{m_1} = \Delta t_m + t_{2_m} \tag{8}$$

$$\mathrm{Re}_1 = \frac{W_{a_1} \cdot d_1 \gamma_1}{\eta_1 g} \tag{9}$$

$$\mathrm{Pr}_1 = \frac{\eta_1 C_1 g}{\lambda_1} \tag{10}$$

$$\frac{d_1}{l_a} . \tag{11}$$

Condițiile logice

Dacă se îndeplinesc condițiile:

$$10\,000 < \mathrm{Re}_1 < 100\,000 \tag{12}$$

$$0{,}7 < \mathrm{Pr}_1 < 370 \tag{13}$$

$$\frac{l_a}{d_1} \geqslant 100 \tag{14}$$

atunci se trece la relația (15); dacă nu se îndeplinesc, atunci mașina imprimă «Condițiile de turbulență și geometrie nu sînt îndeplinite».

Relațiile de calcul

$$\mathrm{Nu}_1 = 0{,}032\ \mathrm{Re}_1^{0,8}\ \mathrm{Pr}_1^{0,37} \left(\frac{d_1}{l_a}\right)^{0,054} \tag{15}$$

$$\alpha_1 = 3\,600 \cdot \mathrm{Nu}_1 \frac{\lambda_1}{d_1} \tag{16}$$

$$\mathrm{Re}_2 = \frac{W_{a_2} d_2 \gamma_2}{\eta_2 g} \tag{17}$$

Condițiile logice

Dacă:

$$\mathrm{Re}_2 > 2\,000 \tag{18}$$

se trece la relația (19); dacă $\mathrm{Re}_2 < 2\,000$ mașina imprimă «Condiția de turbulență intertubulară nu este satisfăcută» și se oprește.

$$\alpha_2 = 1{,}46 \frac{\gamma_2^{0,6}\ \lambda_2^{0,7}\ C_2^{0,3}\ W_{a_2}^{0,6}}{\eta_2^{0,3} \cdot d_2^{0,4}} \tag{19}$$

$$\frac{\partial_i}{\lambda_i} \tag{20}$$

$$\frac{d_t}{\lambda_t} = \frac{d_2 - d_1}{2\lambda_t} \tag{21}$$

$$\frac{\partial_e}{\lambda_e} \tag{22}$$

$$K = \frac{1}{\dfrac{1}{\alpha_1} + \dfrac{\partial_i}{\lambda_i} + \dfrac{\partial_t}{\lambda_t} + \dfrac{\partial_e}{\lambda_e} + \dfrac{1}{\alpha_2}} \tag{23}$$

$$F_1 = \frac{Q}{\Delta t_m \cdot K} \tag{24}$$

$$n = \frac{F_1}{\pi d_1 l_a} \tag{25}$$

$$W_{r_1} = \frac{G_1 / 3\,600 \gamma_1}{\pi d_1^2 n / 4} \tag{26}$$

Condițiile logice

A) **Cazul** $W_{r_1} > W_{a_1}$

Dacă:

$$\frac{W_{r_1} - W_{a_1}}{W_{r_1}} < 0{,}05$$

se trece la relația (28).

Dacă:

$$\frac{W_{r_1} - W_{a_1}}{W_{r_1}} > 0{,}05$$

se trece la o lungime imediat inferioară de pe tabelul de lungimi nominale și se reia calculul de la condiția (14). Dacă se reușește să se obțină $\dfrac{W_{r_1} - W_{a_1}}{W_{r_1}} < 0{,}05$ fără a se coborî sub limita lui *lm*, se trece la relația (28). Dacă nu se reușește acest lucru se adoptă un W_{a_1} mai mare, cu un pas de căutare egal cu 0,05 m/s la lichide și 1 m/s la gaze și se reia calculul de la relația (9).

Dacă se reușește să se obțină $\dfrac{W_{r_1} - W_{a_1}}{W_{r_1}} < 0{,}05$ și $W_{a_1} < W_M$ se trece la relația (28). Dacă nu, mașina imprimă «Viteza maximă este depășită» și se oprește.

B) **Cazul** $W_{r_1} < W_{a_1}$

Dacă:

$$\frac{W_{a_1} - W_{r_1}}{W_{r_1}} < 0{,}05$$

se trece la relația (28). Dacă nu, se adoptă o lungime imediat superioară și se iterează după cum s-a arătat de la condiția (14). Dacă se obține $\dfrac{W_{a_1} - W_{r_1}}{W_{r_1}} < 0{,}05$ și $l < l_M$, se trece la relația (28). Dacă nu, se încearcă micșorarea lui W_{a_1} și se iterează de la relația (9). Dacă se reușește să se obțină $\dfrac{W_{r_1} - W_{a_1}}{W_{r_1}} < 0{,}05$ și $W_{a_1} > W_{1m}$ se trece la relația (28). Dacă nu, se trece la relația (27), adică se prevăd treceri în spațiul tubular.

Relațiile de calcul

$$m = \frac{W_{a_1}}{W_{r_1}} \tag{27}$$

Condiţiile logice

Dacă numărul de treceri $m < 3{,}5$ se trece la relaţia (28), dacă nu, maşina imprimă « Viteza minimă este depăşită şi $m > 3{,}5$» şi se opreşte.

Relaţiile de calcul

$$t = 1{,}25\ d_2 \tag{28}$$

$$n = 3\,a\,(a-1) + 1 \tag{29}$$

$$b = 2\,a - 1 \tag{30}$$

$$D = t\,(b-1) + 4\,d_2 \tag{31}$$

$$F_2 = \frac{G_2/3\,600\,\gamma_2}{W_{a_2}} \tag{32}$$

$$h = \frac{F_2}{D\left(1 - \frac{d_2}{t}\right)} \tag{33}$$

Condiţiile logice

Dacă $\frac{1}{h} < 20$, adică sînt mai puţin de 20 şicane pe metru, dimensionarea este terminată, şi maşina va imprima rezultatele:

$$Q,\ G_2,\ \Delta t_m,\ K,\ F_1,\ n,\ l_r,\ W_{r_1},\ m,\ t,\ D,\ h \tag{34}$$

Dacă $\frac{1}{h} > 20$, se adoptă W_{a_2} inferior şi se iterează de la relaţia (17) cu un pas de căutare 0,05 m/s pentru lichide şi 0,05 m/s pentru gaze şi se încearcă dacă $W_{a_2} > W_{2m}$; dacă această condiţie este satisfăcută şi $\frac{1}{h} < 20$, calculul este terminat şi se trece la condiţia (34); dacă nu, maşina imprimă « Numărul de şicane este mai mare decît 20 pe metru» şi se opreşte.

Schema logică

Schema logică este redată în parte în figura 2. Prin schemă logică se înţelege figurarea schematică a succesiunii grupurilor de operaţii aritmetice şi operaţii logice pe care va trebui să le efectueze calculatorul. Aceste grupuri, numite şi operatori, sînt de următoarele categorii:

Operaţii auxiliare

a) Operaţiile de pornire, oprire finală, de introducere a programului sau a datelor iniţiale în memoria calculatorului, toate figurate prin triunghiuri;

b) operaţiile de scriere a soluţiei, a rezultatelor intermediare, a motivelor de oprire, operaţiile aritmetice, figurate toate prin pătrate sau dreptunghiuri în interiorul cărora este scris, la operaţiile aritmetice, simbolul mărimii calculate.

Operaţii logice

Sînt operaţiile prin care se decide calea pe care trebuie să o urmeze calculatorul. La aceşti operatori pot veni oricîte drumuri (săgeţi), dar nu pot pleca decît două, notate respectiv cu da şi nu. Operaţiile logice sînt figurate prin romburi sau hexagoane în interiorul cărora sînt scrise operaţiile de comparare.

Schema redată corespunde întocmai cu aceea pe care a urmat-o programarea.

5. Alegerea maşinii adecvate

Iniţial s-a intenţionat efectuarea calculului la maşina CIFA-3 a Centrului de calcul al Universităţii din Bucureşti.

O analiză amănunţită a scos însă în evidenţă următoarele:

a) Calculatorul CIFA-3 lucrează cu virgulă fixă. Din această cauză toate mărimile trebuie înmulţite cu un factor de transformare care să le facă subunitare, pentru a nu pierde din cifrele rezultatelor. Deoarece rezultatele intermediare din calculele iterative din ingineria chimică pot deveni la un moment dat din subunitare supraunitare, factorul de transformare ar trebui să fie analizat mereu şi schimbat după necesitate. De asemenea există o disproporţie însemnată între valorile minime şi maxime ale cifrelor, ceea ce ar exclude adoptarea unui factor unic de transformare.

b) Memoria maşinii de 512 celule a cîte două instrucţiuni este suficientă pentru modelul adoptat în prezent (1), care necesită circa 400 de celule, dar probabil insuficientă pentru modelele viitoare (2 şi 3).

Din cauza acestor dificultăţi s-a apelat la calculatorul Eliott 803 de la Hunedoara.

Acest calculator are virgulă mobilă şi deci nu trebuie luate măsuri pentru a transforma numerele în numere subunitare. Memoria operativă a acestei maşini este de 8 192 celule a cîte două instrucţiuni (pe ferite), iar cea externă lentă (pe bandă magnetică) de 64 ori mai mare decît cea internă. Un alt avantaj al acestui calculator îl constituie faptul că permite o programare mai simplă decît programarea directă, singura posibilă la calculatorul CIFA-3. În ceea ce priveşte viteza de calcul, ea este de 2 000 operaţii/s, ceea ce era suficient pentru cazul menţionat.

6. Programul

Programul a fost scris în autocodul Mark-3. Acest cod utilizează o semantică ce permite scrierea unui program a cărui extindere se plasează între cea a programării directe şi algol. Programul în autocod Mark-3 are la început cîteva instrucţiuni de declaraţie în care se stabilesc: setul de numere întregi, setul de numere cu virgulă variabilă, setul de funcţii ce vor fi utilizate de maşină (în cazul de faţă funcţiile: logaritmică, exponenţială, parte întreagă şi rădăcină pătrată) şi setul de valori declarate, care sînt cele trei diametre de ţeavă admise (interior şi exterior), cele opt lungimi de ţeavă şi limitele de viteză de curgere a fluidelor (toate impuse de norma de schimbătoare de căldură).

În continuare calculatorul citeşte datele numerice ale problemei respective.

Urmează apoi partea de program corespunzătoare operaţiilor propriu-zise: aritmetice, logice, de scriere a rezultatelor intermediare sau a motivărilor opririlor. Programul se încheie cu partea de scriere a rezultatelor finale.

Programul este evident literal şi este acelaşi pentru orice exemplu numeric.

7. Verificarea programului la maşină şi rezultatele obţinute

Această verificare a însemnat, de fapt, executarea la maşină a unui exemplu numeric calculat în prealabil manual.

Succesiunea operaţiilor a fost următoarea:

a) Programul scris de programator în autocod a fost imprimat la teleimprimatorul cu anexă perforatoare. Teleimprimatorul este o maşină de scris şi perforat specială care face operaţia dublă de reproducere fidelă (evident tot în autocod) a programului scris de programator, concomitent cu perforarea unei benzi de hîrtie specială îngustă (17,5 mm) cu maximum cinci găuri pe un rînd, dispuse după un telecod special pentru calculatorul Eliott 803 B. Programul imprimat de teleimprimator în caractere literale uzuale serveşte la verificarea corectei reproduceri la maşina de scris şi perforat a programului în manuscris, iar banda de hîrtie perforată constituie mediul fizic prin care se introduce programul în memoria maşinii.

Prin acelaşi procedeu s-a obţinut pentru datele exemplului numeric la aceeaşi maşină de scris şi perforat foaia de hîrtie cu reproducerea acestor date scrisă în caractere uzuale, precum şi banda perforată respectivă. Viteza de execuţie a operatorului la maşina de scris fiind de circa 10 caractere/s, scrierea programului a durat aproximativ două ore şi jumătate, iar a benzii de date aproximativ 3 min.

b) S-a trecut apoi la lucrul efectiv pe calculator. S-a introdus în lectorul fotoelectric (legat organic de calculator) banda de hîrtie îngustă cu perforaţii a programului, şi apoi banda cu datele exemplului numeric.

În lector există fascicule de lumină care trec prin perforaţiile benzilor şi impresionează celulele fotoelectrice în mod diferit, conform topologiei perforaţiilor. Instrucţiunile reprezentate de impulsurile ce pleacă din lector trec mai departe

prin decodificatorul maşinii care le traduce din telecod în binar, depozitînd totul în memoria operativă. Viteza de citire a lectorului este de 500 caractere/s, operaţia durînd circa 3 min pentru programul nostru.

S-a pornit apoi maşina care a efectuat calculul propriu-zis în circa 5 s.

După trecerea acestui interval de timp, maşina a început deci să furnizeze soluţia printr-un proces care parcurge în sens invers operaţiile descrise. Astfel, rezultatele obţinute de calculator în binar sînt codificate tot de calculator din nou în telecod şi, trecînd prin dispozitivul de ieşire format dintr-un perforator rapid, sînt furnizate tot sub forma unei benzi de hîrtie perforate. Perforatorul dispozitivului de ieşire are o viteză de 100 caractere/s, operaţia durînd în cazul de faţă circa 15 s.

Rezultatele «în clar», adică scrise în alfabetul obişnuit şi în sistemul zecimal, sînt imprimate fie concomitent cu operaţia de perforare arătată de către un tren de două dispozitive din care prima converteşte telecodul în zecimal (lector mecanic), iar a doua imprimă rezultatele, fie ulterior, separat de calculator.

Programul rămîne în memoria calculatorului, şi oricare altă problemă poate fi rezolvată prin introducerea benzii sale de date. Cînd este nevoie de locul ocupat de program în memorie, el poate fi eliberat prin ştergerea sau transferarea în memorie externă, dar în acest caz este evident că programul trebuie reintrodus în memoria operativă la prelucrarea unui nou caz.

Exemplul de calcul ales pentru verificare a fost următorul:

Să se dimensioneze un schimbător de căldură multitubular în contracurent pentru răcirea acidului acetic cu ajutorul apei.

Se dau (fig. 1):

- temperatura de intrare a acidului acetic, $t_1' = 70°C$;
- temperatura de ieşire a apei de răcire, $t_2' = 40°C$;
- temperatura de ieşire a acidului, $t_1'' = 30°C$;
- temperatura de intrare a apei de răcire, $t_2'' = 25°C$;
- căldura specifică medie a acidului, $C_1 = 0{,}49$ kcal/kg·grad;
- căldura specifică medie a apei, $C_2 = 1$ kcal/kg·grad;
- debitul gravimetric de acid, $G_1 = 20\,000$ kgf/h;
- viteza admisă de curgere a acidului, $W_{a_1} = 1$ m/s;
- viteza admisă de curgere a apei, $W_{a_2} = 0{,}5$ m/s;
- greutatea specifică medie a acidului, $\gamma_1 = 1\,050$ kgf/m³;
- viscozitatea dinamică a acidului, $\eta_1 = 10^{-5}$ kgf·s/m²;
- coeficientul de conductibilitate termică al acidului, $\lambda_1 = 4{,}7 \cdot 10^{-5}$ kcal/m·s·grad;
- greutatea specifică medie a apei, $\gamma_2 = 1\,000$ kgf/m³;
- viscozitatea dinamică a apei, $\eta_2 = 8 \cdot 10^{-5}$ kgf·s/m²;
- coeficientul de conductibilitate termică al apei, $\lambda_2 = 0{,}54$ kcal/m·h·grad;
- coeficientul de conductibilitate termică al peretelui ţevii, $\lambda_t = 50$ kcal/m·h·grad;
- diametrul interior al ţevilor, $d^1 = 0{,}015$ m;
- diametrul exterior al ţevilor, $d_2 = 0{,}018$ m.

Pentru pornirea calculului de iteraţii descris în modelul matematic, se alege lungimea de 6 m pentru ţevile schimbătorului.

În tabela 1 se dau în mod comparativ rezultatele obţinute prin calculul manual şi cele calculate şi tipărite de maşină.

Nepotrivirea din tabela 1 la punctele 10, 11 şi 12 provine din faptul că la calculul manual s-a adoptat pentru pasul ţevilor valoarea 0,024, în timp ce la maşină s-a dat ca relaţie de calcul $t = 1{,}25\ d_2$. Celelalte nepotriviri se datoresc erorii inerente folosirii riglei de calcul (circa 1%) la calculul manual.

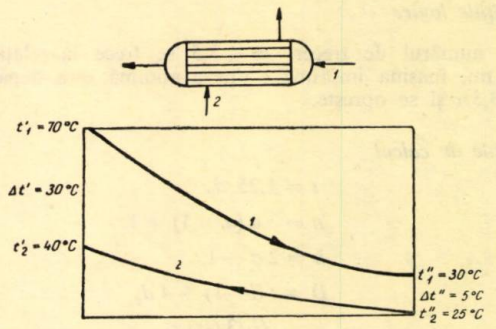


Fig. 1. Variaţia temperaturilor în schimbător:
1 — acid acetic (în ţevi); *2* — apă de răcire (între ţevi).

În continuare s-a calculat la maşină acelaşi exemplu la care s-a modificat numai valoarea lungimii ţevilor cu care s-a început calculul de iteraţie. Rezultatele obţinute sînt în concordanţă cu prevederile teoretice, şi anume s-au obţinut aceleaşi rezultate cînd s-a adoptat pentru lungimea ţevilor valoarea de pornire egală cu 3 m. În exemplul următor au fost modificate următoarele date iniţiale faţă de primul exemplu: $G_1 = 2\,000$ kgf/h şi $l_a = 3$ m. S-au obţinut rezultate în concordanţă cu calculul manual, şi anume datele de bilanţ de 10 ori mai mici, aceeaşi lungime finală de 6 m, dar, bineînţeles, alt diametru al mantalei şi altă valoare pentru distanţă dintre şicanele din spaţiul intertubular. Într-un alt exemplu au fost păstrate aceleaşi date iniţiale, micşorîndu-se numai valoarea lui W_{a_1} de la 1 la 0,5 m/s. După un timp foarte scurt calculatorul a imprimat constatarea «Condiţiile de turbulenţă nu sînt îndeplinite» şi s-a oprit. Refăcînd manual calculul lui Re_1 s-a constatat că într-adevăr era mai mic decît 10 000.

8. Folosirea calculatorului cifric pentru elaborarea modelului 2 şi 3

Este evident că pentru acest scop, care înseamnă de fapt modelarea schimbătorului cu ajutorul modelului 1, se pretează mai bine un calculator analogic. Totuşi, asemenea modelări se pot face prin puncte şi la o maşină cifrică dacă nu se dispune de o maşină analogică. Accesul dificil la maşina Eliott de la Hunedoara a redus încercările efectuate numai la repetarea calculului pentru un alt debit de acid care trebuie răcit. În consecinţă, modelele matematice 2 şi 3 vor fi concepute fără ajutorul unei modelări.

9. Perfecţionarea modelului

Conform celor menţionate, în această lucrare se va indica numai felul în care au fost concepute modelele 2 şi 3.

A) Modelul 2

Acest model conţine următoarele grupe de calcule:

a) *Calculul termic* pe scheletul modelului actual, dar completat prin eliminarea ipotezelor simplificatoare adoptate la primul model.

Tabela 1

Nr. crt.	Mărimea	Simbol	Unităţi	Valoare	
				calculat manual	calculator
1	Căldura transmisă	Q	kcal/h	392 000	392 000
2	Debitul gravimetric al apei de răcire	G_2	kgf/h	26 000	26 133
3	Media logaritmică a diferenţelor de temperatură	Δt_m	grd	14	13,95
4	Coeficientul total de transfer de căldură	K	kcal/m².h.grd.	1 000	987,69
5	Aria de transfer de căldură necesară	F_1	m²	28	28,44
6	Numărul de ţevi	n	—	100	100,65
7	Lungimea ţevilor	l	m	6	6
8	Viteza reală a acidului	W_{1r}	m/s	0,30	0,30
9	Numărul de treceri în spaţiul tubular	m	—	3,3	3,36
10	Pasul ţevilor	t	m	0,024	0,022
11	Diametrul schimbătorului	D	m	0,33	0,31
12	Distanţa între şicanele din spaţiul intertubular	h	m	0,21	0,24

b) *Calculul pierderilor de presiune* prin relaţiile:

$$\Delta p_1 = 0{,}316\ \mathrm{Re}_1^{-0{,}25}\ \frac{1}{d_1} \cdot \frac{W_{r1}^2}{2g}\ \gamma_1 m \quad \text{(în spaţiul tubular);}$$

$$\Delta p_2 = (2{,}7 + 1{,}7\ b)\ \mathrm{Re}_2^{-0{,}28} \cdot \frac{W_{a2}^2\ \gamma_2}{g} \quad \text{(în spaţiul intertubular).}$$

c) *Calculul optimizării.* Prin mărirea vitezei de curgere a fluidelor, schimbătorul necesar devine mai mic, crescînd însă concomitent costurile de exploatare (costul energiei de pompare prin creşterea pierderii de presiune). Calculul nu se va face pentru obţinerea unei investiţii minime, ci pentru a se obţine un cost total minim, acest cost total minim incluzînd atît investiţia cît şi costurile de exploatare.

Costul total anual poate fi scris ca o sumă a următoarelor costuri anuale parţiale:

— amortizarea şi întreţinerea;
— costul fluidului de răcire;
— costul pompării în ţevi şi între ţevi.

Deci:

$$L_t = F_2 \cdot j \cdot J + G_2 \cdot HL_2' + F_2 \cdot \partial_{p_1} \cdot H \cdot L_1 + F_2 \cdot \partial_{p_2} \cdot H \cdot L_2$$

Pentru optimizare, derivata acestei sume va trebui să fie nulă.

d) *Calculul de dimensionare mecanică* conform următoarei scheme de calcul:

— calculul grosimii plăcii tubulare;
— determinarea tensiunilor în mantaua şi ţevile schimbătorului de căldură (tip rigid).

B) Modelul 3

În această variantă se vor folosi de la început ecuaţiile derivatelor parţiale ale relaţiei de optimizare cu ajutorul cărora va fi rezolvată dimensionarea tehnologică.

Calculul de dimensionare mecanică va rămîne acelaşi ca la modelul 2.

10. Modelarea schimbătorului pentru alegerea aparatelor de măsură şi control

Modelarea se va face la modelul final adoptat care va reprezenta cel mai bine fenomenele care au loc în schimbător.

Concluzii

Modelul dezvoltat în lucrare este un model simplificat care poate fi folosit cu rezultate foarte bune în cadrul ipotezelor simplificatoare. El oferă o precizie mult mărită faţă de calculul cu coeficienţi de transfer adoptaţi (nu calculaţi) şi necesită un calculator de mărime mică, dar cu virgulă mobilă.

Simboluri şi indici

t_1 — temperatura fluidului care circulă în ţevi, °C; 'indică intrarea; '' indică ieşirea;
t_2 — temperatura fluidului care circulă între ţevi, °C; ' indică intrarea; '' indică ieşirea;
Δt_m — media logaritmică a diferenţelor de temperatură de la extremităţile schimbătorului, grd;
t_m — temperatura medie, °C; 1 indică fluidul din ţevi; 2 indică fluidul dintre ţevi.
G — debitul gravimetric, kgf/h; 1 indică fluidul din ţevi; 2 indică fluidul dintre ţevi;
c — căldura specifică, kcal/kg.grd; 1 indică fluidul din ţevi; 2 indică fluidul dintre ţevi;
γ — greutatea specifică, kgf/m³; 1 indică fluidul din ţevi; 2 indică fluidul dintre ţevi;
η — viscozitatea dinamică, kgf.s/m²; 1 indică fluidul din ţevi; 2 indică fluidul dintre ţevi;
λ — coeficientul de conductibilitate termică, kcal/m.s.grd.; 1 indică fluidul din ţevi; 2 indică fluidul dintre ţevi; *t* indică coeficientul de conductibilitate termică al peretelui ţevii; *e* indică coeficientul de conductibilitate termică al stratului de depuneri de pe peretele exterior al ţevii; *i* indică coeficientul de conductibilitate termică al stratului de depuneri pe peretele interior al ţevii;
W — viteza fluidului, m/s; 1 indică viteza în ţevi; 2 indică viteza între ţevi în secţiunea de arie F_2; *a* indică viteza admisă la începutul calculului; *r* indică viteza reală rezultată la sfîrşitul calculului; *m* indică viteza minimă normată; *M* indică viteza maximă normată;
Q — cantitatea de căldură transmisă, kcal/h;
d — diametrul ţevilor, m; *i* indică interiorul; *e* indică exteriorul;
∂ — grosimea, m; *t* indică grosimea peretelui ţevii; *i* indică grosimea stratului de depuneri pe peretele interior al ţevii; *e* indică grosimea stratului de depuneri pe peretele exterior al ţevii;
l — lungimea schimbătorului, m; *a* indică lungimea adoptată la începutul calculului; *r* indică lungimea reală rezultată la sfîrşitul calculului; *m* indică lungimea minimă normată; *M* indică lungimea maximă normată;
n — numărul ţevilor, fără dimensiuni;
m — numărul de treceri în spaţiul tubular, fără dimensiuni;
t — pasul între ţevi, m;
a — numărul de ţevi pe latura hexagonului, fără dimensiuni;
b — numărul de ţevi pe diagonala hexagonului, fără dimensiuni;
D — diametrul mantalei schimbătorului, m;
h — distanţa între şicanele din spaţiul intertubular, m;
F_1 — aria, m²; 1 indică aria suprafeţei de transfer termic; 2 indică aria secţiunii de trecere în spaţiul intertubular, şi anume aria maximă netă perpendiculară pe ţevi;

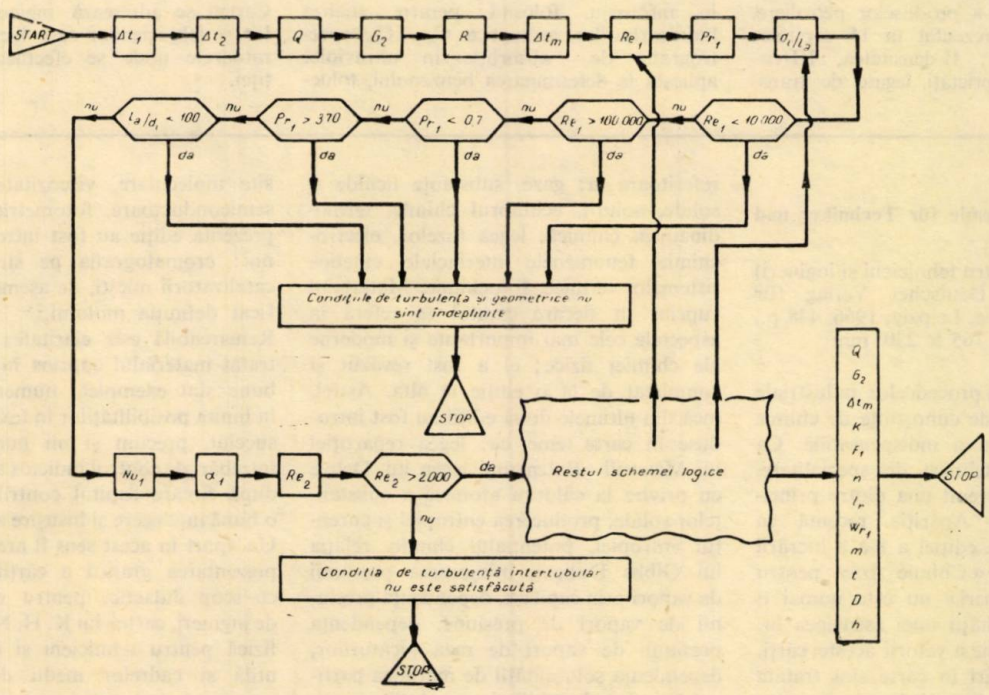


Fig. 2. Schema logică.

α — coeficientul parţial de transfer caloric, kcal/m².h.grd.; 1 indică transferul de la fluidul din ţevi la peretele ţevii; 2 indică transferul de la peretele ţevii la fluidul dintre ţevi;
K — coeficientul total de transfer de căldură, kcal/m².h.grd.;
Re — numărul lui Reynolds, fără dimensiuni;
Pr — numărul lui Prandtl, fără dimensiuni;
Nu — numărul lui Nusselt, fără dimensiuni;
g — acceleraţia gravitaţiei, m/s²;
Δp — pierderea de presiune, kgf/m²; 1 indică spaţiul tubular; 2 indică spaţiul intertubular;
L_t — costul variabil total anual (al schimbătorului şi de exploatare), lei/an;
L_2' — costul unitar al fluidului de răcire, lei/kgf;
L_1 — costul unităţii de energie necesară pompării fluidului în spaţiul tubular, lei/kgf.m;
L_2 — costul unităţii de energie necesară pompării fluidului în spaţiul intertubular, lei/kgf.m;
J — costul amortizărilor anuale, inclusiv întreţinerea, exprimat ca o cotă din costul iniţial pentru schimbătorul complet montat, an^{-1};
j — costul pe unitatea de arie de transfer de căldură al schimbătorului, lei/m²;
H — numărul de ore de funcţionare pe an, ore/an;
∂_{p_1} — pierderea de putere în ţevi pe unitatea de arie de transfer de căldură, kgf.m/h.m²;
∂_{p_2} — pierderea de putere între ţevi pe unitatea de arie de transfer de căldură, kgf.m/h.m².

Bibliografie

1. Mc Adams, W. H. Heat transmission. Mc Graw — Hill Book Company, New York, 1954.
2. Peters, M. S. Plant design and economics for Chemical engineers. Mc. Graw — Hill Company, New York, 1958.
3. Bratu, Em. A. Operaţii şi utilaje în industria chimică, Bucureşti, Ed. tehnică, 1961.
4. Kasatkin, A. G. Procese şi aparate principale în tehnologia chimică. Traducere din limba rusă, Bucureşti, Ed. tehnică, 1963.
5. Pavlov, K. F. şi alţii. Exerciţii şi probleme. Traducere din limba rusă, Bucureşti, Editura tehnică, 1952.
6. * * * Materiale CAER. Grupa « Folosirea maşinilor de calcul în tehnica chimică ».
7. Kicighin M. A. şi Kostenko G. N. Schimbătoare de căldură şi instalaţii de vaporizare. Traducere din limba rusă. Bucureşti, Editura tehnică, 1958.
8. * * * VDI — Wärmeatlas. VDI Verlag Duseldorf, 1957.
9. Tayyabkhant, M.T. Heat exchangers design by computer. IEC, 54, nr. 10, 1962, p. 25—29.
10. Kenneth, J. Bell. Exchanger design. Petro. Chem. Engineering C 25 — C 40. oct, 1960.
11. * * * Documentaţia firmei Eliott pentru calculatorul Eliott 803.
12. * * * Norma internă de schimbătoare de căldură IPROSIN.

CĂRŢI NOI

IOANESI, M., TEŞCAN V. şi CONRAD, M.

Analize de laborator în prelucrarea ţiţeiului, ediţia I

Editura tehnică, Bucureşti, 1966, 428 p., format 175 × 250 mm

Ţinînd seamă de dezvoltarea actuală a industriei de petrol, cît şi de importanţa pe care efectuarea controlului calităţii materiei prime şi a produselor o are asupra procesului tehnologic, apare necesitatea de a pune la îndemîna specialiştilor o serie de metode uzuale, cît şi unele metode moderne de analiză.
La această necesitate au răspuns autorii întrucît scopul lucrării lor a fost expunerea unor metode de analiză, utilizate în mod curent pentru controlul calităţii materiei prime şi a produselor petroliere.
Materialul este prezentat în 15 capitole: I-luarea probelor; II-densitatea, III-viscozitatea; IV-proprietăţi legate de transformări de faze lichid-solid; V-masa moleculară; VI-stabilitatea la oxidare şi stabilitatea termică; VII-aciditate, alcalinitate şi acţiune corosivă; VIII-proprietăţi legate de ardere; IX-distilarea ţiţeiului şi a produselor petroliere; X-analiza elementară; XI-determinarea compoziţiei chimice; XII-analiza cromatografică; XIII-metodă de analiză a elementelor din produsele petroliere; XIV-analize diverse; XV-metode spectrale de analiză. Astfel, de exemplu sînt descrise metoda de determinare a hidrocarburilor aromatice şi de analiză a amestecurilor de benzen, toluen şi MEC prin cromatografie de adsorbţie lichid-solid sau analiza componentelor în fracţiunile $C_1 — C_5$ şi $C_5 — C_8$ prin cromatografia de gaze, spectrografia în infraroşu, folosită pentru analiza hidrocarburilor aromatice $C_6 — C_8$, spectrografia de absorbţie în ultraviolet aplicată la determinarea benzenului, toluenului, etilbenzenului, a butadienei 1,3 sau a fenolului, spectrele Raman cu care se identifică izomerii alchilbenzenilor etc. Un număr mare de tabele şi diagrame utile specialiştilor din acest domeniu completează conţinutul lucrării.
Tratarea materialului se face la un nivel accesibil masei largi de cititori.
Metodele de analiză expuse sînt în special folositoare pentru controlul calităţii ţiţeiului şi a produselor petroliere, o bună parte din ele fiind cunoscute din standardele existente, şi mai puţin în scopul de cercetare. Trebuie arătat că la alegerea metodelor de analiză s-a ţinut seamă de publicaţiile de specialitate din ţara noastră şi din alte ţări, dar materialul bibliografic nu depăşeşte anul 1963.
Cartea se adresează inginerilor, chimiştilor şi tehnicienilor care lucrează în laboratoarele unde se efectuează analize de ţiţei.

NÄSER, K. H.

Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure

(Chimie fizică pentru tehnicieni şi ingineri) ed. a 8-a VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966, 448 p., 138 fig., format 165 × 230 mm

Pentru înţelegerea procedeelor industriale moderne, o bază de cunoştinţe de chimie fizică este o premisă indispensabilă. Ca atare în şcolile tehnice de specialitate, chimia fizică a devenit una dintre principalele discipline. Apariţia recentă în R. D. Germană a ediţiei a 8-a a lucrării lui K. H. Näser « Chimie fizică pentru tehnicieni şi ingineri » nu este numai o reflectare a necesităţii unei asemenea lucrări, ci şi o chezăşie a valorii acestei cărţi.
În 10 capitole mari în carte sînt tratate în mod sistematic şi concis bazele teoretice ale chimiei fizice, respectiv problemele referitoare la: gaze, substanţe lichide şi solide, soluţii, echilibrul chimic, termodinamica chimică, legea fazelor, electrochimie, fenomenele interfaciale, cinetica sistemelor termice, fotochimie. Materialul cuprins în fiecare capitol se referă la aspectele cele mai importante şi moderne ale chimiei fizice; el a fost revăzut şi completat de la o ediţie la alta. Astfel, încă din ultimele două ediţii au fost introduse în carte teme, ca: legea repartiţiei lui Maxwell—Bolzmann, legea lui Debye cu privire la căldura atomică a substanţelor solide, producerea entropiei şi curentul entropiei, potenţialul chimic, relaţia lui Gibbs Duhem, micşorarea presiunii de vapori prin capilare, dependenţa presiunii de vapori de presiune, dependenţa presiunii de vapori de raza picăturilor, dependenţa solubilităţii de mărimea particulelor, conductibilitatea soluţiilor neapoase, polarizaţia dielectrică, parachor, site moleculare, viscozitate, cataliza cu semiconductoare, fotometrie şi altele. În prezenta ediţie au fost introduse ca teme noi: cromatografia pe strat subţire şi catalizatorii micşti, de asemenea s-a modificat definiţia molului.
Remarcabilă este claritatea cu care este tratat materialul cuprins în carte. Foarte bune sînt exemplele numerice introduse în limita posibilităţilor în text. Un rezumat succint, precum şi un număr mare de întrebări de control judicios alese introduse după fiecare capitol contribuie şi ele la o bună înţelegere şi însuşire a materialului.
Un aport în acest sens îl are de asemenea prezentarea grafică a cărţii. Deşi scrisă cu scop didactic, pentru elevii şcolilor de ingineri, cartea lui K. H. Näser « Chimie fizică pentru tehnicieni şi ingineri » este utilă şi cadrelor medii din producţie, precum şi studenţilor care studiază chimia ca obiect secundar.

E. Felszeghy, I. Kozma şi T. Mihăilescu

Necesitatea unor metode noi în documentarea tehnico-ştiinţifică a cercetătorilor chimişti — sistemul fişelor cu selecţie vizuală

1. **Neajunsurile sistemelor tradiţionale de documentare**

O caracteristică a vieţii ştiinţifice actuale o constituie activitatea febrilă de documentare, prin care cercetătorii şi tehnicienii caută să ţină pas cu creşterea vertiginoasă a oceanului de publicaţii ştiinţifice. După unele date [1], în prezent apar pe glob nu mai puţin de 10 000 de titluri de reviste în care se publică articole din domeniul chimiei. Dacă un chimist ar stăpîni 30 de limbi — lucru greu de imaginat — şi ar citi în cursul unui an 40 de ore pe săptămînă, la sfîrşitul anului el ar putea spune că a citit abia a 20-a parte din articolele publicate. În Himiia şi Biologhiceskaia himiia — reviste editate de Institutul unional de informare ştiinţifică şi tehnică al Academiei de Ştiinţe din U.R.S.S. — se publică anual circa 180 000 de informaţii despre diferite combinaţii chimice. Revista Chemical Abstracts a semnalat în anul 1964 un număr de 185 000 de lucrări în domeniul chimiei. În momentul de faţă se pot culege din literatura chimică mondială informaţii despre circa 2 mil. şi jumătate de combinaţii organice şi anorganice.

Nu fără temei se vorbeşte în ultimul timp de « memorii magnetice », care redau informaţiile exprimate prin litere, cifre, formule chimice, grafice în « informaţii binare ». Documentarea a devenit astfel o problemă care cere tot mai insistent soluţii de la maşinile electronice [2]. În acest scop s-au creat chiar unităţile de informaţie numite BIT, termen abreviat din englezescul *(b)inary dig(it)*, cu semnificaţia de cifră binară, menită să rezolve pe cale electronică « memorizarea » informaţiilor dorite. Cercetătorul american Senders a şi început, pe baza acestei expresii noi, să studieze redarea în diferite simboluri a conţinutului documentelor, vorbind despre biliarde şi triliarde de BIT-uri, ceea ce înseamnă că în metodele de documentare se vor ivi, desigur, transformări cu adevărat uluitoare. Incontestabil însă că pînă la generalizarea unor asemenea transformări cercetătorii chimişti trebuie să-şi perfecţioneze neîncetat metodele actuale folosite în munca lor cotidiană de informare.

În această direcţie în cele ce urmează se vor aduce unele precizări.

Nimeni nu poate nega faptul că astăzi instrumentele de documentare de care dispune un cercetător trebuie să-l ajute în cîteva probleme fundamentale: achiziţionarea, analiza, clasificarea, înmagazinarea, semnalarea, regăsirea rapidă a documentelor sau, cu alte cuvinte, colectarea şi prelucrarea lor, pentru a fi puse în circuitul unei utilizări active, creatoare.

Priceperea, zelul şi sacrificiile băneşti depuse în achiziţionarea materialului documentar contrastează adeseori cu prelucrarea lui defectuoasă, ceea ce are drept consecinţă atît valorificarea incompletă a documentelor, cît şi micşorarea productivităţii şi calităţii muncii ştiinţifice, determinînd uneori chiar serioase rămîneri în urmă faţă de progresul mondial al ştiinţei şi tehnicii [3—10].

Aceste deficienţe sînt în mare parte o urmare a întrebuinţării unor metode greoaie şi cu randament scăzut de prelucrare a materialului documentar, legate implicit de dificultăţi în regăsirea ulterioară rapidă a informaţiilor necesare. De aceea, se face simţită pe plan mondial necesitatea introducerii unor sisteme moderne de prelucrare a informaţiilor, corespunzătoare atît pentru consultarea prin selectarea manuală, cît şi pentru aplicarea într-un viitor apropiat a selectării mecanice sau chiar automatizate, practicate în prezent numai în centrele de documentare mari.

Prelucrarea documentelor de orice categorie are ca scop prezentarea lor într-o formă sistematică, ceea ce este imposibil fără o clasificare prealabilă, o grupare a lor după anumite note comune, care să indice căile de acces — chiar din mai multe direcţii — la informaţiile căutate. Clasificarea documentelor după conţinutul lor informativ şi, în cadrul acestei ordonări, după valoarea lor este considerată « drept cheia de boltă a gîndirii şi a documentării » [11].

Majoritatea sistemelor de clasificare a documentelor a fost întocmită iniţial pentru necesităţile bibliotecilor. Dintre ele au primit o răspîndire largă unele

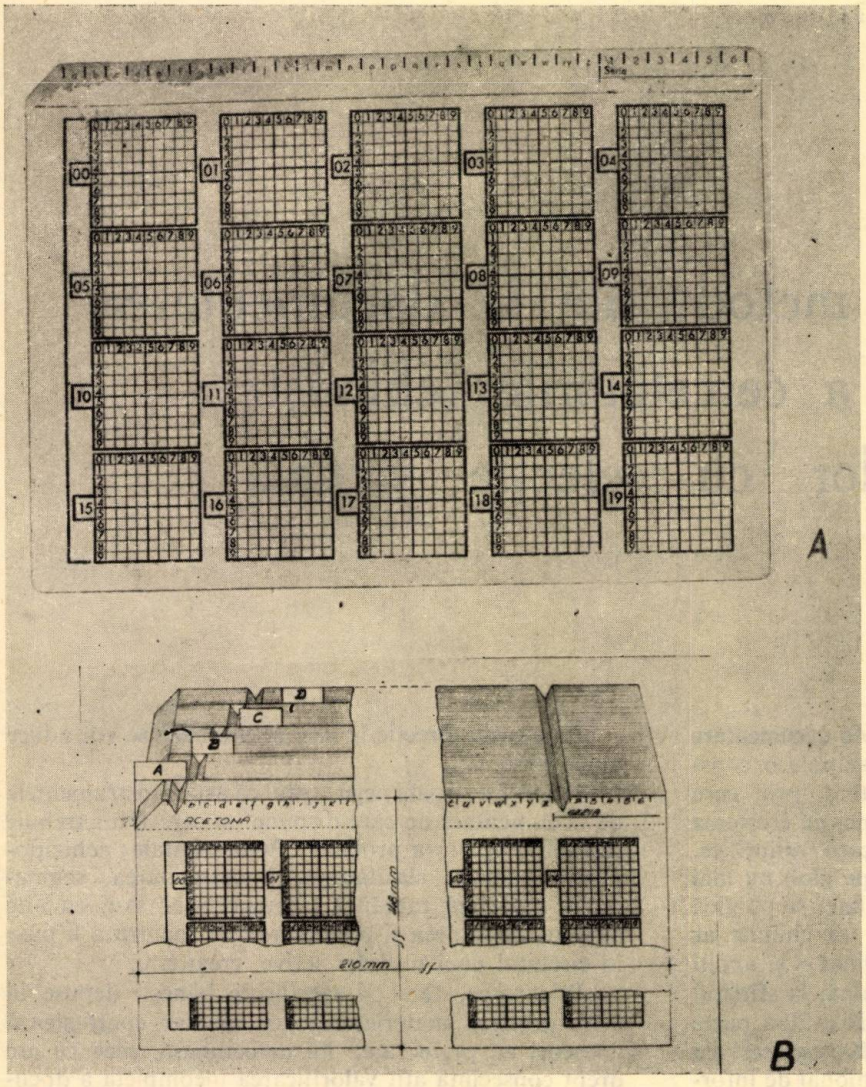


Fig. 1:

a — fişă perforată cu selecţie vizuală livrată de firma «Allform» GMBH din Berlin. Pe cartoanele de format A5/148 × 210 mm se pot perfora 2 000 de poziţii; *b* — aşezarea fişelor în sertarul fişierului.

sisteme cu ordonare ierarhică, avînd ca reprezentant tipic clasificarea zecimală universală (CZU). Aceasta împarte toate domeniile de cunoştinţe în zece clase, notate cu cifre de la 0 (generalităţi) pînă la 9 (geografie, istorie). Fiecare clasă şi apoi subclasele ei se pot împărţi în continuare, ajungîndu-se la noţiuni din ce în ce mai înguste. Chimia constituie, de exemplu, subclasa 4 a clasei 5 (matematica şi ştiinţele naturii), fiind notată cu indicele 54. Subdiviziuni ale ei sînt chimia anorganică (546), chimia organică (547) etc.

Deşi aparent foarte elastic, cuprinzător şi universal, sistemul CZU are şi o serie de dezavantaje. O parte din ele decurg din lipsuri ale principiilor care stau la baza sistemului, dar asupra lor nu se poate insista aici; altă parte este de ordin practic. Aşa, bunăoară, clasificarea zecimală universală nu ţine pas cu dezvoltarea veritiginoasă a ştiinţei, cu apariţia ştiinţelor noi şi cu întrepătrunderea lor intimă. Apoi şi consultarea celor peste o sută de mii de indici devine tot mai greoaie, fără a permite uneori analiza amănunţită şi divizarea în elementele cele mai profilate a materialului documentar. Totuşi, sistemul de clasificare zecimală, aplicat în numeroase biblioteci şi centre de documentare ale lumii, este astăzi un ghid util pentru toţi aceia care apelează la ajutorul acestor instituţii. El nu a pătruns însă decît în mod cu totul sporadic, în cabinetele de lucru ale chimiştilor deoarece, între altele, la nivelul divers şi detaliat al cercetărilor practicate în majoritatea cazurilor, noţiunile ar trebui caracterizate prin indici cu peste 5 cifre, iar multe noţiuni noi încă nu au fost cuprinse în tabelele de clasificare de către Federaţia Internaţională de Documentare din Haga.

Cei mai mulţi cercetători chimişti, adoptînd alte metode de lucru aplicate în biblioteci, întocmesc mai ales cataloage de fişe cu numele autorilor şi pe subiecte. Cum însă majoritatea covîrşitoare a documentelor furnizează simultan mai multe informaţii, clasificarea nu se poate face după o singură noţiune caracteristică. Într-adevăr, chiar în forma tradiţională a cataloagelor cu fişe, se întocmesc, pentru aceeaşi lucrare, mai multe fişe pe subiecte, de obicei 3 — 4. Se relevă astfel subiectele principale vizate, neţinînd seamă de subiectele tratate pe plan secundar, dar prin aceasta numărul fişelor se înmulţeşte simţitor, ivindu-se mari dificultăţi în consultarea lor pe cale manuală, iar prelucrarea rămîne, ca şi în cazul CZU, totuşi incompletă. Căutarea în fişiere este susceptibilă şi de erori fie prin omisie, fie prin fişe neaşezate la locul lor, care sînt ca şi pierdute. În afară de aceasta, şi tehnica confecţionării fişelor este neconvenabilă, deoarece, cartoanele fiind rigide, nu se pot bate la maşină deodată mai multe exemplare şi ele adeseori se scriu cu mîna [12]. Nu este deci lucru de mirare că, alături de cercetătorii care aplică această metodă, se întîlnesc în număr mare şi alţii, care caută să se orienteze exclusiv din memorie în materialul colecţionat, a cărui complexitate întrece însă capacitatea lor de memorizare [13—16].

2. Avantajele unei noi metode de documentare: indexarea coordonată

Iată de ce atît neajunsurile metodelor tradiţionale de prelucrare, cît şi necesitatea de a se pregăti trecerea la mecanizarea şi automatizarea proceselor de prelucrare, înmagazinare şi regăsire a informaţiilor impun imperios căutarea unor noi metode, accesibile şi colectivelor mici, care multă vreme nu vor putea fi dotate cu aparate de mare eficienţă.

Din acest punct de vedere au perspective mari procedeele bazate pe *sistemul indexării coordonate* [17, 18], care pe zi ce trece se răspîndesc mai

larg. Dintre ele, «*sistemul uniterm*» nu necesită pentru aplicare decît două categorii de fişe, una constituind *catalogul de fişe-document*, cu o fişă pentru fiecare purtător de informaţie, şi alta *catalogul de noţiuni caracteristice* în care fiecare fişă reprezintă cîte o noţiune. În catalogul cu fişe-document, acestea vor fi aşezate după numărul lor de ordine. Ele conţin referinţa bibliografică, numărul de ordine, lista de unitermi şi eventual un referat sumar. «*Unitermii*» sînt noţiunile caracteristice prin care se descriu temele principale şi secundare tratate în documente, ele nefiind supuse unei ierarhizări în raport de subordonare, ci fiind considerate toate subiecte de aceeaşi pondere. Numărul lor poate să ajungă pînă la 10—15 pentru un document oarecare, şi în diverse sisteme ele poartă diferite numiri (*cuvinte-cheie*, *descriptori* etc.).

Fiecărei noţiuni i se afectează cîte o fişă, «*fişă-uniterm*» şi acestea se ordonează, aşa cum s-a arătat, în ordine alfabetică în catalogul de noţiuni caracteristice. Pe ele se notează numerele de oridne ale documentelor care conţin informaţii în legătură cu noţiunea respectivă. În operaţia de regăsire a documentelor, fişele uniterm dispensează pe cercetători de consultarea manuală a unui catalog vast cu fişe pe subiecte, deoarece fiecare dintre ele poartă evidenţa tuturor lucrărilor al căror conţinut vizează unitermul respectiv. Devine, astfel, posibilă şi selectarea după corelaţii multiple, scoţîndu-se din catalog fişele unitermilor care, împreună, caracterizează o noţiune complexă; lucrările pe care va trebui să le consulte cercetătorul vor fi acelea ale căror numere figurează simultan pe toate fişele-uniterm examinate.

Sistemul indexării coordonate, despre care în ultima vreme s-au scris şi la noi o serie de articole cu detalii interesante [17 — 18], este simplu şi practic. El stă, de altfel, şi la baza sistemului de fişe perforate cu selectare vizuală, descris în continuare, caracterizat printr-o simplitate şi rapiditate de utilizare tot aşa de mare şi care se pretează la prelucrarea chiar a unor colecţii de 30 000—50 000 de documente.

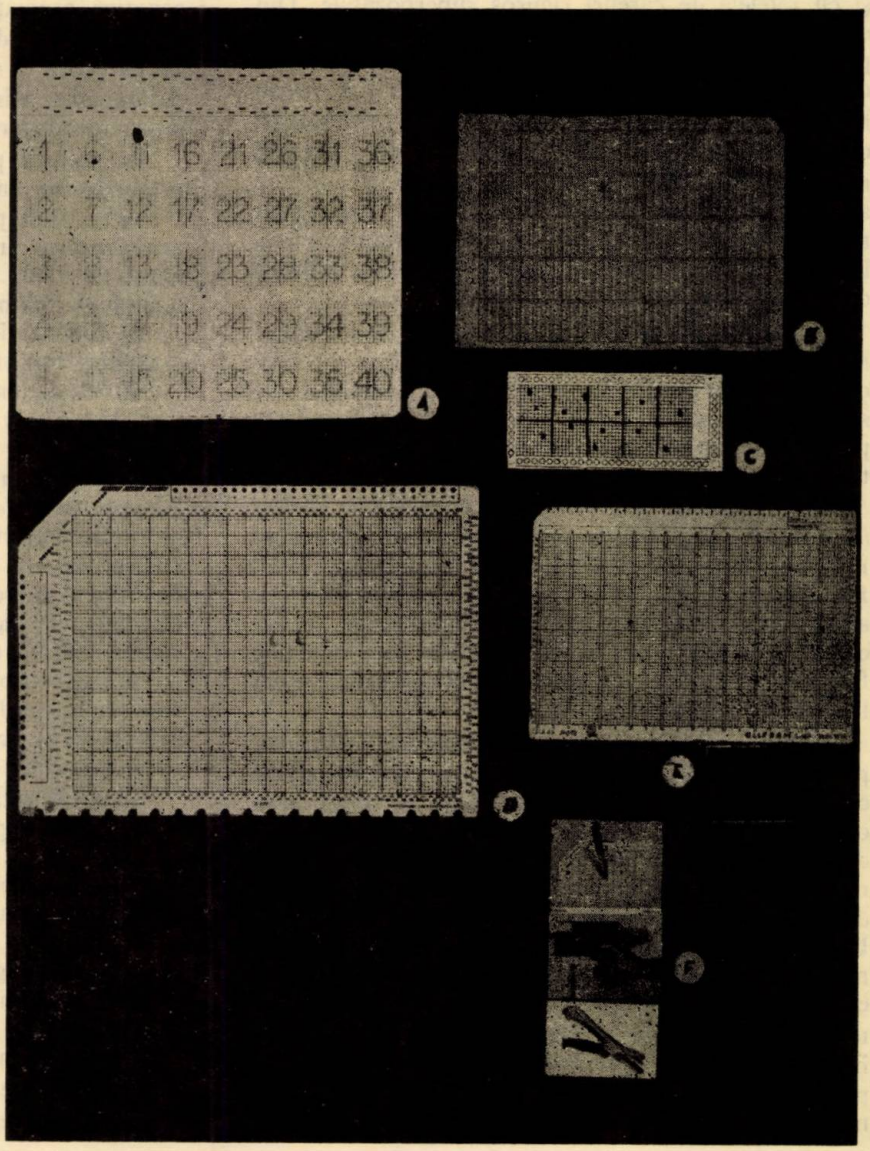
3. Metoda fişelor perforate cu selecţie vizuală

a) *Descrierea metodei.* Metoda fişelor perforate cu selecţie vizuală a fost concepută de Batten şi perfecţionată de Cordonnier, căpătînd recent o deosebită răspîndire printre sistemele de documentare datorită faptului că permite o analiză multilaterală a documentelor şi este în fond simplă şi puţin costisitoare. Wolfgang Bartels [19] a constatat că se lucrează mai economic cu sistemul de fişe perforate cu selecţie vizuală decît dacă s-ar lucra cu fişe uzuale obişnuite sau cu fişe perforate marginal, fapt care trebuie reţinut ca un indiciu valoros în privinţa utilizării lui.

Se întrebuinţează şi în acest caz două cataloage, ca şi la indexarea coordonată: *1)* catalogul de *fişe-document* pentru fiecare purtător de informaţie, întocmite în modul arătat şi aşezate în ordine numerică şi *2)* catalogul cu *fişe-uniterm*, aşezate în ordinea alfabetică. Fişele uniterm, în acest sistem însă sînt înlocuite prin fişe perforate cu selecţie vizuală ale cuvintelor-cheie caracteristice. Tocmai în acest mod de alcătuire a catalogului de fişe-uniterm constă caracteristica sistemului cu selecţie vizuală.

Fig. 2. Modele de fişe perforate cu selecţie vizuală:

a — fişă de tip «Definitiv» cu 4 000 de careuri, pe cartoane de dimensiuni netipizate de 247×225 mm (Elveţia); *b* — fişă a casei VEB Organisationsmittel-Verlag, Leipzig, cu 3 500 de careuri (format A5); *c* — Model «Kancelarske Stroie N.P. (Republica Socialistă Cehoslovacă) cu 1 000 de poziţii şi avînd formatul fişelor perforate de la maşinile cu selectarea electromecanică (Hollerith); *d* — fişă a casei EKAHA-Organisation (Edler u- Kricshe, Hannover, R.F.G.) cu 7 000 poziţii, de format A4, 296—210 mm; *e* — fişă Allform, cu 6 000 de careuri (format A5); *f* — instrumente de perforat fişe.



Într-adevăr, pe fişele perforate cu selecţie vizuală cotele fişelor-document nu se înseamnă cu cifre, ci prin perforarea unor carouri numerotate. Numerotarea este asigurată prin gruparea careurilor în nişte reţele de coordonate dreptunghiulare, care la unele tipuri de fişe acoperă întreaga suprafaţă. Firește, numărul poziţiilor perforabile pe o fişă depinde de format şi de dimensiunea şi de aranjamentul perforaţiilor, ele putînd varia între 400 şi 18 000; diametrul lor variază şi el între 1 şi 3 mm. Figura 1, *a* reprezintă un fragment din fişele perforate cu selecţie vizuală livrate de firma « Allform — GMBH » din Berlin. În figura 1, *b* este reprezentată aşezarea în ordinea alfabetică a fişelor în sertarul fişierului. În acest scop, pe alfabetul din partea de sus a fişei se crestează iniţiala cuvîntului-cheie. Crestătura pe numerotarea din dreapta arată seria fişelor din sertar (pe ani, pe probleme mari etc.). Cuvîntul-cheie se scrie în rîndul al doilea, sub şirul alfabetic. Pe aceste fişe sînt 2 000 de poziţii (careuri) pentru marcarea cotelor. Alte tipuri de fişe sînt prezentate în figura 2. Există şi fişe cu 10 000, 12 500 şi 18 000 de poziţii. Modelele prezentate sînt brevete ale firmelor furnizoare. Un model original românesc este în curs de experimentare. Fişele perforate cu selecţie vizuală trebuie să fie perfect egale şi cu reţelele de careuri riguros superpozabile. Din acest motiv, ele se tipăresc pe carton. Prin suprapunere, lumina va trece numai prin perforaţiile comune tuturor fişelor. Procurarea fişelor şi a instrumentelor de perforare (asemănătoare fie perforatorului de dopuri, fie perforatorului de bilete de călătorie) reprezintă singura cheltuială, neînsemnată în raport cu avantajele metodei arătate în continuare. Un număr redus de sertare pentru păstrarea fişelor va completa, în sfîrşit, utilajul minim de dotare în vederea aplicării eficiente a metodei de documentare descrise.

b) *Metoda de lucru.* Pentru *prelucrarea documentelor*, cercetătorul va stabili printr-o analiză aprofundată, conform principiilor indexării coordonate, toate subiectele vizate în tema urmărită, determinîndu-se pentru fiecare cuvîntul-cheie (unitermul) corespunzător şi întocmindu-se un index al cuvintelor-cheie. Această operaţie este numită cu un termen tehnic: *întocmirea « tezaurului » de cuvinte-cheie.* Apoi se notează fiecare cuvînt-cheie din « tezaur » pe cîte o fişă perforată cu selecţie vizuală, aplicîndu-se pe aceasta şi crestăturile prin care se marchează iniţiala cuvîntului-cheie şi numărul seriei de care aparţine fişa. Fişele astfel pregătite se aşază în sertarul cuvenit, în ordinea alfabetică.

Se trece apoi la analiza documentului înregistrat pe o fişă a catalogului de fişe document, extrăgîndu-se cu atenţie toate noţiunile urmărite şi notîndu-se cuvintele-cheie ale acestora pe fişă. Pe urmă se ridică din catalogul de fişe perforate cu selecţie vizuală fişele respective şi se marchează pe ele cota de catalog a documentului, prin perforarea careului corespunzător. Uneori lucrarea analizată conţine noţiuni pentru care nu au fost prevăzute cuvinte-cheie în « tezaur », dar care sînt apreciate ca necesare în continuarea cercetării. Acestea se vor adăuga la « tezaurul » existent, introducîndu-se o fişă perforată cu selecţia vizuală nouă pentru cuvîntul-cheie respectiv. Această elasticitate mare este chiar unul dintre avantajele principale ale sistemului. Procedînd astfel cu toate documentele, fiecare fişă perforată va constitui o evidenţă codificată a lucrărilor care conţin date despre cuvîntul-cheie respectiv: numerotarea careurilor cu perforaţii indică cotele lor de înregistrare.

Trebuie să subliniem însă că alcătuirea unui « tezaur » ridică unele probleme deosebit de importante pentru chimistul care şi-a propus să folosească fişele perforate cu selecţie vizuală în activitatea sa ştiinţifică. De aceea se consideră că este absolut necesar să se ţină seama de recomandările pe care le face literatura de specialitate [20—24] în legătură cu alcătuirea unui « tezaur ».

Mai întîi se va întocmi lista de termeni din cuvinte care să corespundă terminologiei ştiinţifice, folosindu-se în acest scop glosare de specialitate în domeniul chimiei, publicaţii periodice, tabele de clasificare etc. În această listă, termenii culeşi se introduc pe baza unor principii, ca: *1)* frecvenţa termenilor în domeniul chimiei; *2)* folosirea lor în cazul regăsirii documentelor şi *3)* acceptarea termenilor din punctul de vedere al exactităţii ştiinţifice. Dacă termenii se dovedesc a fi necesari, urmează să li se fixeze locul precis în « tezaur », pe baza relaţiilor cu alţi termeni, rezolvîndu-se astfel sinonimia, omonimia, relaţiile generice, asociaţiile logice etc.

Numai luîndu-se toate aceste precauţii, un « tezaur » poate fi supus unei dezvoltări şi perfecţionări permanente, eliminîndu-se termenii inutili şi uşurîndu-se introducerea de termeni noi cu o grijă deosebită.

În această privinţă chimiştii pot primi sugestii preţioase din analiza unor « tezaure » de specialitate. Ne referim, de pildă, la « tezaurul » AICHE, întocmit de American Institute of Chemical Engineers, care cuprinde 7 000 de termeni din domeniul chimiei şi tehnologiei chimice sau la tezaurul întocmit de Du Pont Engineering Information, tot din domeniul chimiei şi industriei chimice.

Utilitatea unui « tezaur » se verifică mai ales în faza de regăsire a informaţiilor de care ne vom ocupa acum.

c) *Regăsirea documentelor şi selectarea lor după corelaţii multiple.* Ambele operaţii vor fi foarte simple şi rapide. Pentru a găsi lucrările care se referă la un subiect dat, va trebui să se scoată numai fişa cuvîntului-cheie respectiv: careurile cu perforaţii indică direct cotele lucrărilor căutate. Exemplul ilustrat în figura 3 arată că cercetătorul preocupat de halogenarea hidrocarburilor aromatice, conform indicaţiilor fişei cu cuvîntul-cheie « Benzen », va găsi date despre halogenarea acestei hidrocarburi în documentele înregistrate, de pildă la cotele 22, 74 şi 81.

Se pot selecta cu uşurinţă şi lucrările care se referă la noţiuni complexe, avînd ca descriptori mai multe noţiuni simple. Suprapunînd fişele cuvintelor-cheie caracteristice pentru noţiunile simple componente, careurile prin care lumina va trece semnalează lucrările care tratează problema complexă respectivă. În exemplul din figura 3 numai careurile 22 şi 81 indică lucrări care tratează bromurarea benzenului. Documentul cu cota 74 se referă la substituţii cu alţi halogeni. Suprapunînd peste primele două fişe şi fişa cuvîntului-cheie « Catalizator Fe pulv.» va reieşi că singură lucrarea 22 epuizează noţiunea complexă:

« Bromurarea benzenului cu catalizator de fier metalic ».

De obicei se întocmesc fişe şi după datele bibliografice ale lucrărilor; acestea vor purta drept cuvinte-cheie numele autorilor, anul apariţiei, limba în care s-a publicat lucrarea etc. Fişele de autori şi cele bibliografice se pot folosi în acelaş mod ca fişele de subiecte: prin simplă suprapunere se pot găsi, de exemplu, lucrările scrise de un autor oarecare despre o anumită temă, într-un an dat şi o limbă dată.

4. Avantajele metodei fişelor perforate cu selecţie vizuală

Avantajele metodei prezentate sînt multiple, şi anume:

— Introducerea metodei nu necesită investiţii însemnate pentru achiziţionare de aparatură specială. Confecţionarea fişelor se realizează prin simplă tehnică tipografică.

— Elasticitatea mare la întocmirea « tezaurului » de bază (fără a se recurge la un cod rigid şi greu de memorizat), precum şi posibilitatea dezvoltării pe parcurs au fost menţionate.

— Posibilitatea unei analize în profunzime, după corelaţii multiple, cu o rapiditate care întrece toate celelalte metode cu fişe perforate, manuale sau chiar mecanice.

— Numărul fişelor cu care se lucrează este incomparabil mai mic ca în toate celelalte sisteme, unde numărul fişelor este egal cu cel al documentelor, deci de ordinul miilor şi zecilor de mii, pe cînd aici este egal cu numărul cuvintelor-cheie din « tezaur », de ordinul zecilor sau cel mult al miilor.

— Asigurarea unei regăsiri cît mai complete şi rapide a informaţiilor cuprinse în documente, fapt care micşorează intervalul de timp afectat documentării şi creează astfel condiţii mai prielnice cercetării ştiinţifice.

— Metoda fiind deja aplicată de servicii de documentare importante, ca, de exemplu, de sistemul S.I.R. (Selectiver informations ringtausch, R.F.G.), ea va putea să formeze şi la noi o verigă importantă într-o reţea naţională de documentare [25—30].

— Elasticitatea este valabilă şi în ceea ce priveşte derogările posibile de la metoda de lucru schiţată. Astfel, colecţiile de documente deja existente se pot adapta la această metodă deoarece, în esenţă, se cere numai numerotarea curentă, unitară a tuturor documentelor din colecţie.

Avantajele sistemului în comparaţie cu metoda fişelor perforate marginal sau cu cîmp perforat care, după cum s-a arătat, folosesc un număr mare de fişe şi despre care se pot găsi detalii în numărul 12 din anul 1964 al Revistei de Chimie [31] reiese în mod convingător din confruntarea făcută de F. Claus [26]. Dintr-o colecţie cu 7 000 de piese, la o întrebare formulată prin cinci noţiuni (cuvinte-cheie), cu ajutorul sistemului fişelor perforate cu selecţie vizuală, răspunsul se găseşte în 3 min. Cu sistemul fişelor cu cîmp perforat aceeaşi operaţie durează 20, respectiv 30 min, în funcţie de aparatura întrebuinţată.

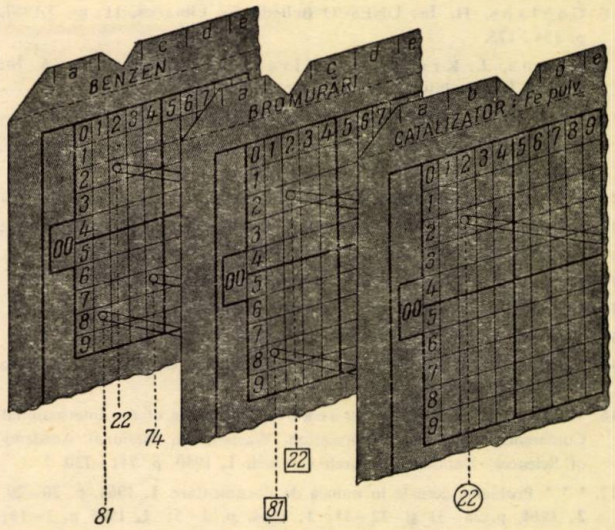


Fig. 3. Selectarea documentelor după corelaţii multiple, prin suprapunerea fişelor perforate.

Alt exemplu şi mai demonstrativ: din 100 000 de fişe, selectarea se face de către o persoană în timp de 6 ore cu metoda fişelor cu cîmp perforat, în 4—5 ore cu aparatul de sortat electromecanic (Hollerith, Powers sau Aritma), iar cu fişele perforate cu selecţie vizuală în 45 min.

Deci metoda prezentată oferă mari avantaje atît institutelor de cercetare şi colectivelor mai mari, cît şi cercetătorilor individuali şi colectivelor mai restrînse, care încă multă vreme nu vor dispune de aparate electronice costisitoare. În schimb, toţi aceştia primesc din ce în ce mai mult un material documentar, pe care nu-l mai pot valorifica dacă se autoblochează prin acumulare şi nu fac apel la metode expeditive şi eficiente de prelucrare şi regăsire.

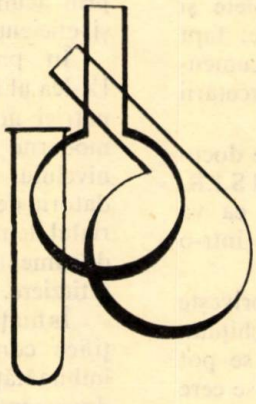
În prezent, cînd documentele Congresului al IX-lea al P.C.R. subliniază că interesele supreme ale patriei noastre impun epuizarea tuturor mijloacelor moderne pentru creşterea producţiei şi atingerea nivelului mondial, fiecare cercetător şi specialist are datoria de a folosi din plin şi cît mai raţional materialul tehnico-ştiinţific accesibil, ca la orice solicitare documentaţia completă să fie la îndemînă fără întîrziere.

Înfiinţarea Consiliului Naţional al Cercetării Ştiinţifice constituie, de altfel, un nou impuls pentru îmbunătăţirea organizării şi îndrumării activităţii de documentare, fapt care a determinat pe autorii acestei lucrări să aducă o modestă contribuţie în acest domeniu prin articolul de faţă.

Bibliografie

1. Mihailov, A. I. Osnovî naucinoi informaţii, Moskva, 1965, p. 8.
2. Gallo, M. În: Accademie e bibliotheche d'Italia, 32, nr. 1—2, 1964, p. 45—47.
3. Baker, P. În: Chemical Engineering News, Washington, 1961, iul. 17, 78—81.
4. * * * Basic research — a national resource, Washington, 1957, National Science Foundation, p. 17—19.
5. Bernal, J. D. The Royal scientific information conference, 21 June 2 July, Report and papers submitted, London, 1948, Paper nr. 2, p. 253—258.

6. Coblans, H. În: UNESCO Bulletin for Libraries, 11, nr. 7,1957, p. 154–175.
7. Kozma, I., Krepsz, L., Ujvari, I. şi Horvath, A. În: Revista Învăţămîntului Superior, nr. 4, 1964, p. 46–55.
8. Pietsch, E. În: Publications F.I.D., Bruxelles, 711, 1955, p. 1.
9. Price, D. The exponential curve of science. Discovery, Londra, iunie, 1956.
10. Roman, V. În: Lupta de clasă, Bucureşti, nr. 11, 1962, p. 53–62.
11. Avramescu, A. şi Cîndea, V. Introducere în documentarea ştiinţifică, Bucureşti, Edit. Academiei R.P.R., 1960, p. 152.
12. Raettig, H. În: Zbl. Bakt I. abt., Ref. 153, 1954, p. 209–222.
13. Garfield, E. În: Amer. Documentation 6, 1955, p. 68–76.
14. Orosz, G. În: Documentation, Leipzig, 2, nr. 2, 1955 p. 21–49.
15. Samain, J. Conference de «l'International Council of Scientific Union» 11 iul, Paris, p. 1–11.
16. Waldo, W. H. M. de Backer, Proceeding of the International Conference of Scientific Information, Washington, National Academy of Sciences, National Research Council, I, 1950, p. 711–730.
17. * * * Probleme actuale în munca de documentare. I, 1964, p. 20–29, 2, 1964, p. 28–31 şi 32–33; 3, 1964, p. 3–5; 2, 1965 p. 3–14; 3, 1965, p. 3–9; 4, 1965, p. 3–9, 10–17.
18. * * * În: Studii şi cercetări de documentare şi bibliogr. 6, nr. 2, 1964, p. 137–144; 7, nr. 1, 1965, p. 3–20; p. 145–154.
19. Bartels, W. În: Nachr. Dok., 14, nr. 2, iunie 1963, p. 65–72.
20. * * * Chemical Engineering Thesaurus, New York, 1901, p. 256.
21. Vickery, B. C. Thesaurus a neue word in documentation. În: J. Doc. 16, nr. 4, dec. 1960, p. 181–189.
22. * * * Final Report on first revision of the Thezaurus of ASTIA discriptores, 1962, U.S. Covernment Printing Office.
23. Joyce, T. şi Needham, R. M. În: Amer Doc., 9, nr. 3, iul. 1958, p. 192–197.
24. Gillum, T. L. În: J. Chem Doc., 15, nr. 1, ian. 1964, p. 29–32.
25. Claus, F. Anwendung von Handloehtkarten in Informationsstellen, ZIID. Zeitschrift, 13, nr. 1, 1966, p. 8–11.
26. Claus, F., Wiss. Zeitschrift der Hochschule für Elektrotechnik, Ilmenau, 8, nr. 4, 1962, p. 323–325.
27. Derbolowsky, U. Münch. med. Whschr, 99, nr. 15 1957, p. 1–5.
28. Düvel, E. Dok. Med. Biol. 1959, 3/4, p. 94–99.
29. * * * Les fiches superposables, F.I.D. Manual on document reproduction and selection, 2, The Hague, 1953, FID. (FID. publ. 264/744 43 F 1.
30. Lohn, D. În: Nachrichtentechnik, 13, nr. 8, aug. 1963, p. 306–307,
31. Ghips, H., Săndulescu, D., Herşcovici, J., Fieroiu, V., Sfinţescu, C. şi Frachter, N. Rev. de Chim., 15, nr. 12, 1964, p. 745–753.

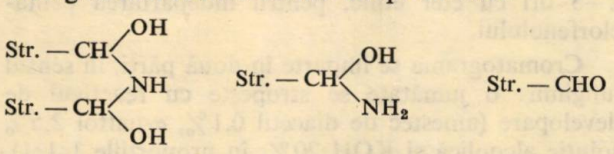


Margareta Albu-Budăi şi H. W. Unterman

DETERMINAREA CROMATOGRAFICĂ A STREPTOMICINEI ŞI A PRODUSELOR ÎNSOŢITOARE

Cunoaşterea gradului de puritate a streptomicinei prezintă o importanţă practică deosebită, antibioticul — care se administrează în doze repetate — prezentînd prin el însuşi un grad de toxicitate relativ ridicat, în comparaţie cu alte antibiotice.

Pentru îndepărtarea cît mai completă a produselor secundare însoţitoare (formate în procesul de biosinteză sau în cursul extracţiei şi purificării) este necesară o metodă care să permită determinarea calitativă şi cantitativă a acestora. Lucrările existente în literatura de specialitate [1, 2] folosesc cu precădere cromatografia pe hîrtie, referindu-se mai ales la aspectul calitativ al problemei. Couling şi Goodey [3] au constatat existenţa, în urma reacţiei dintre streptomicină şi amoniac, a *bis*-(α-hidroxistreptomicilaminei) (I), produs toxic identificat anterior [4] în streptomicina insuficient purificată, şi a streptomicin-monoaldehidamoniului (II), care posedă o activitate microbiologică mai redusă decît a streptomicinei.



bis-(α-hidroxistreptomicilamina) (I) — streptomicinmonoaldehidamoniu (II) — streptomicina (III)

Pentru evaluarea cantitativă, autorii citaţi folosesc cromatografierea descendentă în sistemul NaOH-pentaclorfenol *n*-butanol, pe hîrtie Whatman nr. 4, tamponată la *p*H = 7. Cromatograma uscată şi spălată cu eter se stropeşte cu acid periodic şi benzidină sau cu un amestec (în proporţii neprecizate) de diacetil, alcali şi α-naftol. Streptomicina separată este decupată de pe cromatogramă, extrasă în tampon Mc Ilvaine la *p*H = 4,4 şi analizată colorimetric, cu ajutorul 2-4 dinitrofenilhidrazinei.

Partea experimentală

Pentru analiza calitativă s-a folosit cu rezultate bune, tehnica de lucru indicată. Încercînd, însă, a doza cantitativ compuşii însoţitori ai streptomicinei, separaţi prin cromatografia pe hîrtie, nu s-au obţinut rezultate satisfăcătoare; deşi spoturile produselor I şi II (identificate prin valorile R_f, după [3]), relevate cu diacetil, aveau intensităţi diferite de la un lot de streptomicină la altul, la tratarea în condiţiile indicate, cu 2,4-dinitrofenilhidrazină, s-au obţinut totdeauna rezultate practic identice.

Pentru a putea diferenţia diverse loturi de streptomicină în privinţa conţinutului produselor însoţitoare, s-a studiat posibilitatea determinării acestora, folosind alte procedee. Evaluarea cantitativă a acestor produse prin integrarea petelor relevate cu diacetil, folosind integratorul tip ERI 10, nu a dat rezultate; instabilitatea coloraţiei petelor, dependenţa strictă a coloraţiei de reactivul folosit cît şi modificarea culorii de fond a cromatogramei după stropire duc la erori însemnate. Reacţia cu diacetil, β-naftol şi hidroxid de potasiu [5], cît şi metoda maltolului nu au permis, datorită sensibilităţii lor limitate, dozarea directă a produselor însoţitoare, în concentraţiile scăzute în care acestea se găsesc în streptomicină. Pentru a-i putea determina prin metoda maltolului sau prin metoda microbiologică este necesară o îmbogăţire prealabilă prin sorbţie pe răşini schimbătoare de ioni [3].

Plecînd de la relevarea compuşilor cu grupări guanidinice, recomandată de diverşi autori [6, 7, 8],

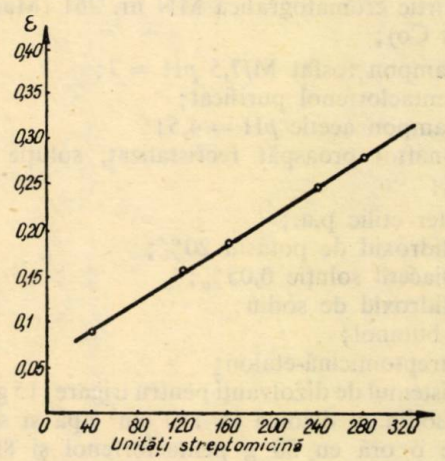


Fig. 1. Curba-etalon obţinută cu spectrofotometru C ∅ 4.

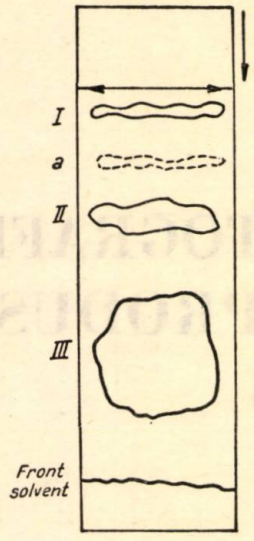


Fig. 2. Separarea cromatografică a streptomicinei şi produselor însoţitoare:

— *bis* (α-hidroxistreptomicilamina); *II* — streptomicin-monoaldehid-amoniu; *III* — streptomicina; *a* — neidentificat.

cu diacetil, α-naftol, hidroxid de sodiu (în diferite proporţii), autori au studiat posibilitatea adaptării acestui procedeu pentru evaluarea cantitativă. Prin încercări preliminare s-a stabilit că un amestec de diacetil 0,05%, hidroxid de potasiu 20% şi α-naftol soluţie alcoolică 5% dă cu produsele analizate o coloraţie a cărei intensitate maximă este atinsă după 35—40 min, rămînînd constantă timp de 7—10 min. Maximul de absorbţie este situat la 525 nm.

Principiul metodei stabilite este următorul: se cromatografiază soluţia de analizat, punînd probe duble. Spoturile de pe o jumătate a cromatogramei se relevă, iar de pe cealaltă jumătate se decupează zonele corespunzătoare componentelor separate. După extracţia de pe hîrtie, cu tampon acetic la *p*H = 4,5, se efectuează reacţia de culoare. Concentraţia se evaluează cu ajutorul unei curbe-etalon.

Materiale necesare

— Hîrtie cromatografică MN nr. 261 (Macherey-Nagel & Co);
— Tampon fosfat M/7,5 *p*H = 7;
— Pentaclorfenol purificat;
— Tampon acetic *p*H = 4,5;
— α-naftol proaspăt recristalizat, soluţie alcoolică 5%;
— Eter etilic p.a.;
— Hidroxid de potasiu 20%;
— Diacetil soluţie 0,05%;
— Hidroxid de sodiu;
— *n*-butanol;
— Streptomicină-etalon;
— Sistemul de dizolvanţi pentru irigare: 15 g hidroxid de sodiu se dizolvă în 150 cm³ apă şi se agită timp de o oră cu 30 g pentaclorfenol şi 850 cm³ *n*-butanol. Stratul inferior apos se înlătură, iar stratul superior se filtrează prin vată de sticlă.

Trasarea curbei-etalon

Se dizolvă în apă o cantitate de streptomicină-etalon, pentru a obţine o soluţie cu concentraţia 500—600 U/cm³. Pe fîşii de hîrtie cromatografică MN 261, avînd 3/6 cm, tamponate în prealabil cu tampon fosfat *p*H = 7, se pipetează cîte 0,05; 0,1; 0,2 şi 0,4 cm³ soluţie-etalon. După uscare, sporturile se eluează în 5 cm³ tampon acetic *p*H = 4,5. Se adaugă succesiv 0,3 cm³ KOH 20%, 0,4 cm³ soluţie alcoolică α-naftol 5% şi 0,3 cm³ diacetil 0,05%, agitînd cu intermitenţă. După 35—40 min de la adăugarea diacetilului se determină extincţia probelor (filtrate în prealabil prin hîrtie bandă albastră) la λ = 525 nm, în cuve de 10 mm, folosind apa distilată ca soluţie de referinţă. Valorile obţinute se înscriu grafic, pe abscisă punînd concentraţiile (în unităţi streptomicină), iar pe ordonată extincţiile corespunzătoare. Legea Lambert-Beer este respectată la concentraţii de 20—300 unităţi streptomicină (fig. 1). Curba-etalon va fi refăcută ori de cîte ori se schimbă reactivii.

Efectuarea analizei

Hîrtia cromatografică, tamponată la *p*H = 7, se taie în fîşii de 40/12 cm. La o distanţă de 6 cm de la margine se pipetează în două zone liniare identice, a 5 cm lungime, o cantitate de circa 1 500 unităţi (2 mg) din soluţia de analizat. Lăţimea zonei pe care se depune proba nu trebuie să fie mai mare de 0,5 cm.

Se cromatografiază descendent, la temperatura ambiantă, folosind sistemul de dizolvanţi descris. În partea de jos a bacului de cromatografiere se introduce butanol saturat cu apă. Nu este necesară echilibrarea prealabilă a hîrtiei în bac. La sfîrşitul cromatografierii (18—20 ore) se scoate cu grijă cromatograma, se usucă în aer liber 1—2 ore, suspendînd-o de un suport, apoi se spală într-o sticlă de ceas (φ 15—20 cm) de 2—3 ori cu eter etilic, pentru îndepărtarea pentaclorfenolului.

Cromatograma se împarte în două părţi, în sensul lungimii: o jumătate se stropeşte cu reactivul de developare (amestec de diacetil 0,1%, α-naftol 2,5% soluţie alcoolică şi KOH 20%, în proporţiile 1:1:1). În scurt timp apar pe cromatogramă petele roşii ale produselor separate (fig. 2), sensibilitatea reacţiei de culoare fiind de circa 5 γ. Se măsoară lăţimea zonelor corespunzătoare componentelor separate, apoi se decupează zonele respective de pe fîşia de hîrtie nerelevată. Zonele decupate se mărunţesc şi se introduc în eprubete, în ordinea separării componetelor. În această lucrare s-au analizat trei din zonele separate prin cromatografiere (produsele I, II şi III).

În eprubete se introduc peste hîrtia mărunţită cîte 5 cm³ tampon acetic *p*H = 4,5, se agită energic, apoi se adaugă succesiv 0,3 cm³ soluţie KOH 20%, 0,4 cm³ soluţie alcoolică 5% α-naftol şi 0,3 cm³ soluţie 0,05% diacetil, agitînd după fiecare adăugare de reactivi. După 35—40 min de la adăugarea diacetilului, se filtrează (pentru a îndepărta hîrtia cromatografică), iar soluţiile clare se spectrofotometrează în condiţiile menţionate. Eluarea zonei corespunzătoare streptomicinei se face în 50 cm³

Tabela 1

REZULTATELE ANALIZĂRII CONȚINUTULUI ÎN PRODUSE ÎNSOȚITOARE ALE STREPTOMICINEI SULFAT

Proba	Luat în analiză (unități convenționale)	Determinare cromatografică						Total unități convenționale	Dif., %
		produs I		produs II		produs III			
		unități	%	unități	%	unități	%		
A	1 530	38	2,48	108	7,06	1 300	84,96	1 446	5,50
B	1 800	50	2,77	138	7,66	1 503	83,50	1 691	6,07
C	1 788	46	2,57	137	7,66	1 472	82,32	1 655	7,45
D	1 800	19	1,05	64	3,55	1 628	90,44	1 711	4,96
E	1 814	41	2,25	127	7,00	1 539	84,84	1 707	5,91
F	1 822	43	2,36	133	7,30	1 548	84,96	1 724	5,38

tampon $pH = 4,5$, luînd pentru reacția de culoare, după filtrare, 5 cm^3. Cu ajutorul curbei-etalon se calculează concentrația procentuală a fiecăreia din componentele separate.

Rezultate și discuții

În tabela 1 se redau cîteva din rezultatele obținute la dozarea unor loturi de streptomicină sulfat de proveniență diferită. Se constată, la fel ca și în lucrarea citată [3], un conținut procentual diferit al impurităților ce însoțesc streptomicina.

Diferențele dintre cantitățile depuse pe cromatogramă (analizate colorimetric cu diacetil, exprimate în unități streptomicină) și suma componentelor analizate (exprimată în unități streptomicină) este de 5—7%. Această diferență cuprinde atît eroarea metodei de analiză cît și concentrația restului de produse însoțitoare, al căror conținut este sub limita de sensibilitate a reacției de culoare folosită.

Metoda descrisă poate servi și pentru determinarea cantitativă a produselor însoțitoare din diversele faze ale procesului de extracție — purificare a streptomicinei. La analizarea soluției native, spotul corespunzător produsului I este mascat parțial de pigmentul galben-maroniu existent, care are o deplasare mică față de linia de start. Acest inconvenient poate fi înlăturat printr-o cromatografiere dublă. Analiza concentratelor de streptomicină trebuie făcută după o diluare prealabilă la circa 40 000 unități/cm^3.

Rezultatele neconcludente obținute la determinarea produselor I și II cu 2,4-dinitrofenilhidrazină se datoresc, probabil, faptului că grupările aldehidice din moleculele celor doi compuși nu sînt eliberate total în condițiile hidrolizei acide recomandate [3], nereacționînd astfel cantitativ cu reactivul de culoare.

În cursul experiențelor s-au verificat și confirmat datele din literatura de specialitate privind creșterea conținutului de *bis*-(α-hidroxistreptomicilamină) și streptomicin-monoaldehid amoniu, în urma tratării cu săruri de amoniu, în mediu alcalin, a streptomicinei. De asemenea s-a constatat că produsul obținut prin uscarea concentratelor de streptomicină folosind procedeul atomizării conține o cantitate mai mare din compușii însoțitori decît produsul uscat prin liofilizare. La analizarea eluatelor obținute la desorbția streptomicinei de pe rășinile schimbătoare de ioni se observă pe cromatogramă, uneori, prezența unui spot suplimentar, între zonele corespunzătoare produselor I și II. Acest spot apare uneori, în urme slabe, și în streptomicina produs finit.

Concluzii

A fost elaborată o metodă cromatografică pentru determinarea cantitativă a streptomicinei sulfat și a produselor însoțitoare, din diversele faze ale procesului de extracție-purificare. Metoda stabilită servește pentru studierea condițiilor în care se formează produsele secundare, în vederea înlăturării lor. De asemenea, metoda poate servi, eventual, pentru corelarea gradului de toxicitate a streptomicinei, cu conținutul procentual al produselor însoțitoare, constituind și un mijloc de control al purității produsului finit.

Bibliografie

1. Heřmansky, M. În: Česk. Farm. VI, nr. 6, 1956, p. 351—360.
2. Blinov, N. O. și Hohlov, A. S. În: Antibiotiki 8, nr. 8, 1963, p. 731—762.
3. Couling, T. E. și Goodey, R. În: J. Pharm. Pharmacol. Supplement, 15, 1963, p. 295 T — 300 T.
4. Solomons, I. A. și Regna, P. P. În: J. Am. Chem. Soc. 72, iulie, 1950, p. 2974—2977.
5. Banerjee, H. K. În: Indian J. Pharm. X, nr. 11, 1955, p. 302—306.
6. Hais, I. M. și Macek, K. Cromatografia pe hîrtie. Traducere din limba cehă, București, Editura tehnică, 1960, p. 657 și 753.
7. Garrat, D. C. The quantitative analysis of drugs. London, Ed. Chapman & Hall Ltd., ed. III, 1964, p. 66.
8. Feigl, F. Spot tests in organic analysis. New-York, Elsevier Publisihng Company, ed. VI, 1960, p. 303—304.

Lucrările au fost executate la Fabrica de antibiotice, Iași. Serviciul cercetări.

PROTECȚIA muncii

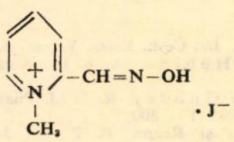
Contribuții la studiul antidoților împotriva intoxicațiilor cu compuși organofosforici. Sinteza și studiul a doi compuși dioximici monocuaternari

I. Bulete și I. Popa-Zeletin

Studiile privind folosirea oximelor ca antidoți împotriva compușilor organofosforici au avut ca bază de plecare experiențele privind hidroxilamina. O serie de cercetători [1, 2, 3] au arătat că hidroxilamina reactivează rapid colinesteraza inhibată cu tetraetilpirofosfat (TEPP), izopropilmetilfluorfosfonat și diizopropilfluorfosfat (DEP).

În căutarea unor compuși nucleofili mai puternici decît hidroxilamina au fost preparați acizii nicotin-, picolin- și izonicotinhidroxamici, precum și iodmetilații corespunzători [4, 5] și, de asemenea, numeroși izonitrozo-compuși, ca, de exemplu: diizonitrozo-acetona (DINA), monoizonitrozoacetona (MINA), izonitrozoacetofenona (INAF) și diacetilmonoxima (DAM) [6]. Toți acești compuși sînt reactivatori superiori hidroxilaminei.

Conform ipotezei după care compusul organofosforic se leagă la centrul esterazic al colinesterazei, lăsînd centrul anionic liber, Wilson și Ginsburg [7] au combinat o bună grupă de reactivare, cum este oxima, cu un atom de azot cuaternar convenabil plasat, preparînd piridin-2-aldoxima metiodura (2-PAM):

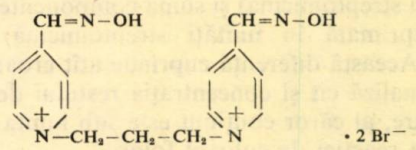


2-PAM este de 50 000 ori mai activă decît acidul picolinhidroxamic și de 1 000 000 ori mai activă decît hidroxilamina în cazul reactivării enzimei inhibate prin TEPP.

Deoarece doza terapeutică de 2-PAM este de 0,5—1 g, și solubilitatea în apă de 4%, acest antidot este greu de a fi administrat intramuscular. Un pas înainte l-a reprezentat obținerea de săruri mai hidrosolubile, ca piridin-2-aldoxima, metansulfonatul (P_2S) și piridin-2-aldoxima metclorura (2-PAM Cl) [8].

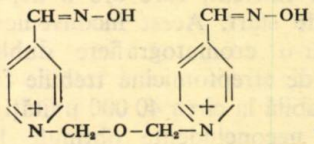
2-PAM fiind o sare cuaternară, solubilitatea sa în lipide este neînsemnată, fapt care face ca ea să acționeze în principal periferic și să nu reactiveze colinesteraza cerebrală [9,10]. Wilson [11] a sintetizat piridin-2-aldoxima-dodeciliodura (2-PAD), care are o solubilitate în cloroform de 40 000 de ori mai mare decît 2-PAM și o solubilitate în apă de 0,02%.

Mult mai rapid și mai intens decît 2-PAM acționează oximele biscuaternare. Poziomek [12] a preparat o serie de 1,1′-polimetilen-*bis*(piridiniu-4-aldoxime), în care numărul de grupe metilenice între inelele piridinice variază de la 2 la 10. Cea mai eficace în tratamentul animalelor intoxicate cu compuși organofosforici a fost 1,1′-trimetilen-bis(piridiniu-4-aldoximbromura) (TMB-4):



TMB-4, datorită toxicității sale ridicate (LD_{50} i.v. șoarece 33 mg/kg față de 2-PAM 140 mg/kg), nu a fost folosită în clinică deși puterea sa de reactivare este de 2 ori mai mare decît a 2-PAM.

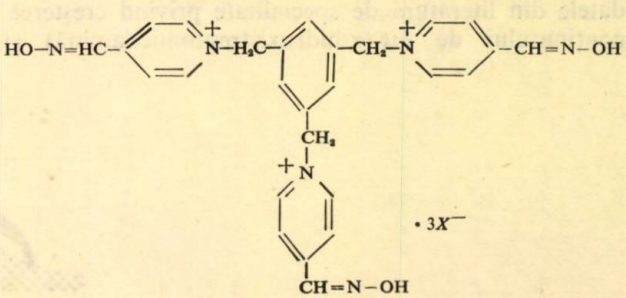
Lüttringhaus și Hagedorn [13] au sintetizat diclorura de bis(piridiniu-4-aldoximă-1-metil)eter(toxogonin):



care reactivează colinesteraza inhibată de compușii organofosforici în concentrații foarte mici și mult mai rapid decît 2-PAM [14].

Doza uzuală de toxogonin este de 250 mg (3—4 mg/kg) față de 500 mg 2-PAM; toxogoninul poate fi administrat repetat.

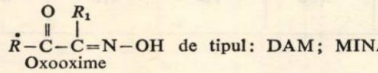
Loomis [15] a sintetizat trioxime tricuaternare de tipul:



care s-au dovedit foarte bune reactivatoare de colinesterază, dar a căror utilizare practică este aproape imposibilă din cauza marii lor toxicităţi (de 26 de ori mai toxice decît 2-PAM).

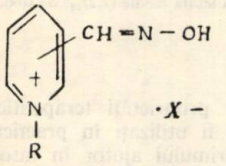
Deşi substanţele care conţin gruparea oximică au activitate bactericidă, fungicidă, tuberculostatică, anticonvulsivantă, tranchilizantă, antispastică etc., probabil că activitatea biologică cea mai importantă a acestui tip de compuşi este capacitatea unor oxime de a reactiva colinesteraza inhibată prin compuşi organo-fosforici şi carbamaţi.

În prezent pentru combaterea intoxicaţiei organofosforice se folosesc trei grupe de oxime:

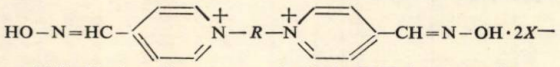


Oxooxime

de tipul: DAM; MINA; DINA.



piridinaldoxime monocuaternare de tipul: 2-PAM; P_2S;2-PAM-Cl



piridinaldoxime biscuaternare de tipul: TMB-4; toxogonin.

În cazul utilizării amestecurilor de oxime, toxicitatea amestecului este suma toxicităţilor componentelor.

Cele mai bune oxime sînt totuşi ineficace cînd sînt administrate singure. De aceea, oxima se administrează cu atropină sulfat, care duce şi la creşterea activităţii antagoniste.

Din studiul literaturii de specialitate rezultă o lipsă de interes pentru oximele biscuaternare în ceea ce priveşte utilizarea terapeutică datorită toxicităţii lor mari, precum şi unele concluzii extrem de importante:

— oxima cea mai studiată pe plan mondial este 2-PAM;

— piridinoximele sînt mai active decît oxooximele;

— unii inhibitori de colinesterază nu sînt antagonizaţi de oxime şi, din contră, devin mai toxici în contact cu oxima. Astfel, Sevinul (1-naftil-N-metilcarbamat) şi Diazinona [*O,O*-dietil-*O* (2-izopropil-6-metil-4-pirimidil) fosforotioat] devin mai toxici probabil prin formarea derivaţilor stabili ai oximelor carbamilate, respectiv fosforilate [16]. În intoxicaţia cu astfel de compuşi, pe lîngă atropină se utilizează respiraţia artificială;

— intoxicaţia la om cea mai studiată este cu paration, deoarece acest compus organofosforic şi-a găsit o largă utilizare în agricultură.

Dată fiind toxicitatea mare a compuşilor dioximici biscuaternari şi bazaţi pe faptul că cationul oximic este elementul determinant pentru reactivarea colinesterazei, s-au sintetizat doi compuşi dioximici monocuaternari derivaţi de la piridinaldoximă (CFOP-2 şi CFOP-4). Produsele sintetizate s-au dovedit a fi de aproximativ 10 ori mai puţin toxice decît TMB-4 şi au un indice terapeutic superior PAM.

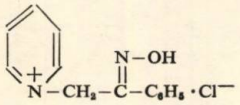
Materiale şi metodă

S-a lucrat pe şobolani albinoşi din rasa Wistor, de ambele sexe, în greutate de 200 ± 20 g, cu o stare de nutriţie şi sănătate perfectă. Ca toxic s-a folosit parationul (*O,O*-dietilparanitrofeniltiofosfat) pus la dispoziţie de Secţia de protecţie a plantelor din Institutul central de cercetări agricole. Toxicul a fost administrat din soluţia apoasă proaspăt preparată prin injecţii subcutanate.

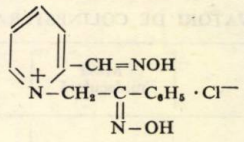
Ca antidoţi s-au încercat următoarele oxime mono- şi biscuaternare:

1. Iodmetilatul de piridin-2-aldoximă (PAM), produs « Spofa » R. S. Cehoslovacă, s-a folosit în experienţele efectuate ca substanţă de referinţă;

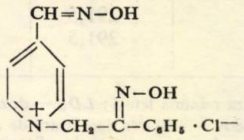
2. Clorura de fenaciloximpiridiniu (CFOP), sintetizată de autori şi avînd formula:



3. Clorura de fenaciloximpiridin-2-aldoximă (CFOP-2):

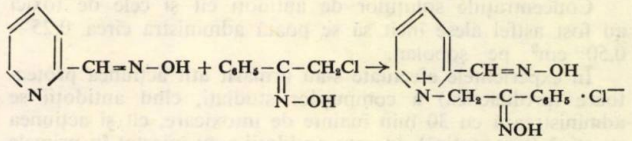


4, Clorura de fenaciloximpiridin-4-aldoximă (CFOP-4):



Aceşti compuşi s-au sintezat astfel:

a) *Clorura de fenaciloximpiridin-2-addoximă* (CFOP-2)



La o soluţie caldă (60°C) de 14 g piridin-2-aldoximă în 100 cm^3 dimetilformamidă s-a adăugat o soluţie de 18 g. ω-cloracetofenonoximă în 60 cm^3 dimetilformamidă. Amestecul de reacţie s-a încălzit timp de 2 ore la 80—90°C. S-au separat cristale galbene, p.t. = 225—226°C (desc.) cu un randament de 10 g (32%). Lucrîndu-se cu substanţe pure nu a mai fost necesară recristalizarea oximei.

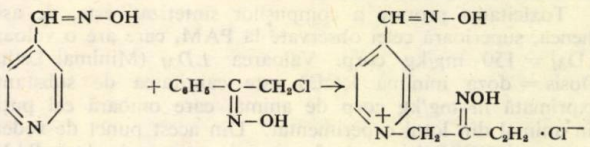
Randamentul scăzut s-ar putea explica prin efectul inductiv al grupării oximice din poziţia α.

Analiza elementară:

Calculat: C: 57,63; H: 4,80; N: 14,4; Cl: 12,18.

Găsit: C: 57,02; H: 4,71; N: 13,70; Cl: 13,05.

b) *Clorura de fenaciloximpiridin-4-aldoximă* (CFOP-4):



La o soluţie obţinută prin dizolvarea la temperatura de 60°C a 14 g piridin-4-aldoximă în 200 cm^3 cloroform anhidru, s-au adăugat 18 g ω-cloracetofenonoximă în 150 cm^3 cloroform anhidru. Amestecul de reacţie s-a lăsat la temperatura camerei timp de 4 zile, după care s-a filtrat precipitatul format. Produsul se prezintă sub formă de cristale albe, strălucitoare, avînd punctul de topire 188—191°C (desc). Randamentul reacţiei a fost de minimum 80%. Lucrîndu-se cu substanţe pure nu mai este necesară recristalizarea oximei. Recristalizarea se poate face din alcool etilic de 70% saturat cu acid clorhidric.

Analiza elementară:

Calculat: C: 57,63; H: 4,80; N. 14,41;
Cl: 12,18.

Găsit: C: 51,90; H: 4,65; N. 14,06;
Cl: 12,89.

Asupra produselor monooximice (CFOP) şi dioximice (CFOP-2 şi CFOP-4) sintetizate de autori, precum şi a produsului de import PAM, folosit ca substanţă de referinţă, s-au efectuat o serie de cercetări pentru a li se determina valoarea terapeutică, adică perspectivele de a fi utilizaţi ca antidoţi în intoxicaţiile accidentale cu insecticide organofosforice de tipul parationului, astfel:

— proprietăţile fizico-chimice, în primul rînd solubilitatea, care este una dintre cerinţele principale ale unui antidot modern;

— toxicitatea proprie a compuşilor în experiment acut şi cronic pe şobolani cu aceleaşi caracteristici biologice ca şi în experimentele referitoare la eficacitatea antidotică;

— eficacitatea antidotică a compuşilor studiaţi, în comparaţie cu cea a PAM, a fost studiată după metoda arătată. Antidoţii s-au administrat tot din soluţie apoasă proaspăt preparată, însă pe cale intramusculară.

Tabela 1

REACTIVATORI DE COLINESTERAZĂ ÎN TRATAMENTUL INTOXICAȚIILOR CU COMPUȘI ORGANOFOSFORICI

Oxima	Masa moleculară	P.t., °C	Solubilitatea în apă, g%	Dozele letale la șobolan, mg/kg			Doza terapeutică, mg/kg	*I.P.*	*E.R.*
				LD_M	LD_{50}	LD_{100}			
PAM	264	224	4	150	169	183	75	4,8	1
CFOP	248	210	20	237	273	314	50	8,8	1,8
CFOP-2	291,5	225—226	4	237	274	301	75	8,9	1,85
CFOP-4	291,5	191	5	301	316	332	75	9,6	2

Notă: LD_M — doza minimă letală; LD_{50} — doza letală medie; LD_{100} — doza absolut mortală.
I.P. — indice protectiv — valoarea care arată de cîte ori antidotul scade mortalitatea provocată de o doză letală medie (LD_{50}) de toxic organofosforic.
E.R. — eficacitatea relativă raportată la eficacitatea PAM care se ia convențional egal cu 1.

Concentrațiile soluțiilor de antidoți cît și cele de toxici au fost astfel alese încît să se poată administra circa 0,25—0,50 cm^3 pe șobolan.

În experiențele efectuate s-au urmărit atît acțiunea protectoare (profilactică) a compușilor studiați, cînd antidoții se administrează cu 30 min înainte de intoxicare, cît și acțiunea curativă (terapeutică), în care antidoții s-au înjectat în primele 5 min după administrarea toxicului.

Rezultate și discuții

Proprietățile fizico-chimice, toxicologice și antidotice ale compușilor sintetizați și studiați, în comparație cu PAM, sînt ilustrate în tabela 1.

După cum reiese din această tabelă, toți compușii noi sintetizați atît cel monooximic (CFOP) cît și cei dioximici (CFOP-2 și CFOP-4) sînt superiori PAM din punctul de vedere al tuturor criteriilor de apreciere a antidoților moderni. Într-adevăr solubilitatea în apă a CFOP este de 5 ori mai bună decît a PAM, fapt de mare importanță practică pentru terapeutică. De asemenea, compușii dioximici au o solubilitate ceva mai bună decît a PAM.

Toxicitatea proprie a compușilor sintetizați este, de asemenea, superioară celei observate la PAM, care are o valoare $LD_M = 150$ mg/kg corp. Valoarea LD_M (Minimal Lethal Dosis = doza minimă letală) este cantitatea de substanță exprimată în mg/kg corp de animal care omoară cel puțin un animal din lotul experimentat. Din acest punct de vedere compusul CFOP-4 este de 2 ori mai puțin toxic decît PAM.

Eficacitatea antidotică a compușilor sintetizați a fost net superioară celei realizate cu PAM, după cum se poate vedea din tabela 1.

Datorită acestor proprietăți terapeutice valoroase, acești compuși vor putea fi utilizați în practica medicală curentă pentru acordarea primului ajutor în intoxicațiile accidentale cu diferiți compuși organofosforici, în special cu insecticidele de tipul paration-ului.

Bibliografie

1. Hestrin, S. În: J. Biol. Chem., **180**, 1949, p. 879.
2. Wilson, I. B. și Bergmann, F. În: J. Biol. Chem., **185**, 1950, p. 479.
3. Jandorf, B. J. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 3 686.
4. Wilson, I. B. și Meislich, E. K. În: J. Am. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 4 629.
5. Wilson, I. B. și Ginsburg, S. În: Arch. Biochem. Biophys., **54**, 1955, p. 570.
6. Childs, A. F., Davies, D. R., Green, A. L. și Rutland, J. P. În: Brit. J. Pharmacol, **10**, 1955, p. 462.
7. Wilson, I. B. și Ginsburg, S. În: Biochim. Biophys. Acta, **18**, 1955, p. 168.
8. Davies, D. R., Willey, G. L. În: Brit. J. Pharmacol., **14**, nr. 5, 1959.
9. Kewitz, H. În: Arch. Biochem. Biophys, **66**, 1957, p.263.
10. Kewitz, H. și Nachmansohn, D. În: Arch. Biochem. Biophys, **66**, 1957, p. 271.
11. Wilson, I. B. În: Biochim. Biophys, Acta, **27**, 1958, p. 196.
12. Poziomek, E. J., Hackley, B. E. jr, Steinberg, G. M. În: J. Org. Chem., **23**, 1957, p. 714.
13. Lüttringhaus, A. și Hagedorn, L. În: Arzneimittel Forsch. **10**, 1964.
14. Engelhard, H. În: Klin. Wsch., **41**, 1963, p. 525.
15. Loomis, T. A., Welsh, M. J. jr., și Miller, G. T. În: Toxicol. Appl. Pharmacol. nr. 5, 1963, p. 588.
16. Hackley, B. E. jr., Steinberg, G. M. și Lamb, J. C. În: Arch. Biochem. Biophys., **80**, 1959, p. 211.

SCURTE COMUNICARI

C. Daicoviciu şi D. Postescu: * **Diazocetone ale penicilinelor**

Activitatea antitumorală a compuşilor naturali de tipul DON-(6-diazo-5.oxo-norleucină) [1] a sugerat ideea de a obţine, pornind de la substanţe naturale sau înrudite cu cele naturale, derivaţi conţinînd grupări diazocetonice, care ar fi posibil să prezinte de asemenea activitate. În prima fază a cercetărilor atenţia a fost îndreptată asupra penicilinelor, substanţe înrudite structural cu aminoacizii şi bine tolerate de organism. Pornind de la următoarele peniciline naturale sau semisintetice: penicilina G (benzilpenicilina), meticilina (2,6-dimetoxifenilpenicilina), broxilul (α-fenoxietilpenicilina) şi oxacilina (3-fenil-5-metilizoxazolilpenicilina) s-au obţinut prin intermediul anhidridelor mixte[2], diazocetonele respective [3], substanţe necitate pînă în prezent în literatură.

În continuare se prezintă modul de lucru folosit pentru obţinerea diazocetonelor derivate de la penicilina G şi de la meticilină.

a) 18,6 g (0,05 mol) sare de potasiu a penicilinei G se suspendă în 200 cm³ diclormetan. Se adaugă 5 g clorhidrat de trietilamină, apoi, sub agitare şi răcire între −5 şi 0°C, se picură 5,5 g (5 cm³; 0,05 mol, cloroformiat de etil. Se mai agită o jumătate de oră la aceeaşi temperatură, apoi se spală soluţia diclormetanică cu 2 × × 100 cm³ apă răcită la 0°C. Se usucă scurt timp pe sulfat de sodiu anhidru, apoi se filtrează de agentul de uscare.

Într-un balon de 1 l, prevăzut cu trei gîturi, cu agitare mecanică, termometru şi pîlnie de picurare, se introduce o soluţie eterică de diazometan (circa 300 cm³) preparată, pornind de la 43 g *N*-nitrozo-*N*-metil-*p*-toluensulfonamidă. La această soluţie eterică se adaugă în picături, sub agitare şi menţinînd temperatura între −5 şi 0°C soluţia de anhidridă mixtă preparată după cum s-a arătat. Adăugarea durează circa o oră. Se mai agită cîtva timp la aceeaşi temperatură, apoi se lasă să stea pînă a doua zi la temperatura camerei.

A doua zi, soluţia eterică-diclormetanică se evaporă la sec. Reziduul cleios se reia într-o cantitate mică de diclormetan, soluţia se filtrează şi la filtrat se adaugă eter de petrol, cînd precipită un clei. Prin frecare cu bagheta, cleiul se întăreşte şi poate fi filtrat. Se obţin 9,4 g (52%) substanţă sub forma unei pulberi gălbui, p.t. = 132−135°C (desc.).

După recristalizare din acetat de etil se obţine un produs cristalin, cu p.t. = = 137−138°C (desc.), $(\alpha)_D = +407°C$ ($c = 1\%$ dioxan).

Analiza :

Calculat: C, % = 56,97; H, % = 5,06;
N, % = 15,63; S, % = 8,95;
Găsit: C, % = 57,29; H, % = 5,31
N, % = 15,51; S, % = 9,08.

Spectrul IR al substanţei prezintă următoarele valori caracteristice: 2 110 cm^{-1} (gruparea diazocetonică), 1 800 cm^{-1} (carbonilul β-lactamic), 1 685 cm^{-1} (carbonilul amidic), 3 320 cm^{-1} (vibraţia de valenţă a legăturii NH din amidă) 1 550 cm^{-1} (vibraţia de deformare a legăturii NH din amidă).

Spectrul UV evidenţiază două maxime, la 252 şi la 274 mμ, tipice, pentru diazocetone.

b) 2,1 g (0,005 mol) sare de sodiu (monohidrat) a 2,6-dimetoxifenilpenicilinei se usucă în aparatul Abderhalden, pe pentaoxid de fosfor. Substanţa uscată se suspendă într-o soluţie de 1 g clorhidrat de trietilamină în 20 cm³ diclormetan. Se adaugă sub agitare şi răcire între −5 şi 0°C 0,55 g (0,5 cm³; 0,005 mol) cloroformiat de etil. După spălare cu apă şi uscare, soluţia de anhidridă mixtă se adaugă între −5 şi 0°C la o soluţie eterică de diazometan, preparată de la 5 g *N*-nitrozo-*N*-metil-*p*-toluen-sulfonamidă. Pînă a doua zi precipită diazocetona, care este filtrată, spălată cu puţin amestec de diclormetan-eter şi uscată. Se obţin 0,4 g substanţă aproape albă, cu p.t. = 161−163°C (desc.). Prin concentrarea apelor-mame se mai obţin 0,5 g substanţă cu p.t. 160−162°C (desc.). Randament total: 45%.

Analiza :

Calaculat: C, % = 53,45; H, % = 4,98;
N, % = 13,85.
Găsit: C, % = 53,44; H, % = 5,39;
N, % = 13,95.

Spectrul IR al substanţei evidenţiază maximul caracteristic grupării diazocetonice, la 2 110 cm^{-1}, precum şi maximul caracteristic carbonilului β-lactamic, la 1 790 cm^{-1}.

1. Enrlich, J. şi colab. În: Antibiot. Chemotherapy 6, 1956, p. 487.
2. Johnson, D. A. În: J. Am. Chem. Soc. 75, 1953, p. 3 636.
3. Tarbell, S. şi Price, J. A. În: J. Org. Chem. 22, 1957, p. 245.

I. Orosz şi A. Zudor: **Extragerea galiului metalic din soluţia de aluminat recirculată**

Dintre procedeele de obţinere a galiului metalic, descrise în literatura de specialitate, mai importante sînt următoarele procedee electrochimice:

Electroliza soluţiei de aluminat recirculată, cu catod de mercur [1]. Electroliza soluţiei de aluminat cu electrozi din oţel inoxidabil [2]. Recuperarea galiului metalic din soluţie de aluminat prin cementare [3]. Îmbogăţirea în galiu a soluţiei de aluminat pe cale chimică, urmată de electroliză cu electrozi din oţel inoxidabil [4].

Toate procedeele se bazează pe principii electrochimice sau electrolitice, materia primă folosită fiind soluţia de aluminat recirculată. Comparînd concentraţiile în galiu ale materiei prime, ale produselor intermediare, ale produselor finite şi ale sterilului de la fabricarea aluminei, determinate în laboratorul uzinal (tabela 1), rezultă că soluţia de aluminat recirculată este cea mai bogată în galiu.

La Uzina de alumină Oradea conţinutul în galiu al soluţiei de aluminat recirculate a crescut treptat, în funcţie de numărul ciclurilor de fabricaţie (fig. 1), atingînd după 35 de cicluri valoarea de 0,205 g/l galiu. Rezultatele obţinute în uzină comparate cu cele obţinute la uzinele de alumină din S.U.A. [5] dovedesc că concentraţia de 0,205 g/l este superioară lor.

Studiile efectuate de T. V. Permeakova şi I. S. Lileev [6], arată că din soluţiile de aluminat cu conţinuturi mici în galiu numai la sfîrşitul carbonatării se separă galiul sub formă de hidroxid de galiu, respectiv sub formă de galocarbonat de sodiu. Prin carbonatarea soluţiei de aluminat se seapră hidroxidul de galiu de majoritatea hidroxidului de aluminiu, rezultînd un hidroxid de aluminiu îmbogăţit în galiu. Acest procedeu a fost aplicat de autori la soluţii de alu-

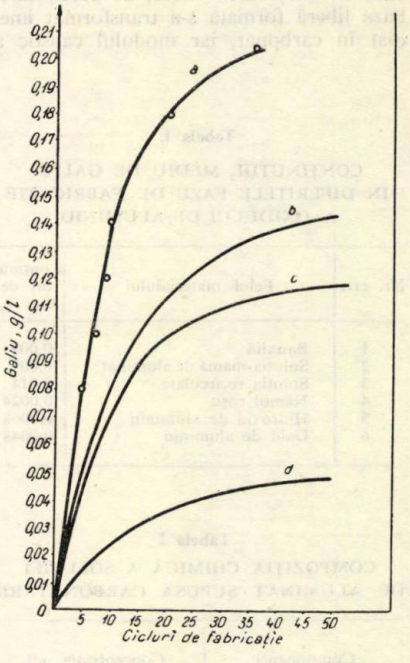


Fig. 1. Creşterea conţinutului în galiu al soluţiei de aluminat recirculate, funcţie de numărul ciclurilor de fabricaţie: *a* — în soluţie obţinută din bauxitele prelucrate la U.A.O.; *b* — din bauxitele din Arkansas; *c* — din Surinam; *d* — din Republica Dominicană, prelucrate la uzine de alumină din S.U.A.

* Institutul Oncologic — Cluj.

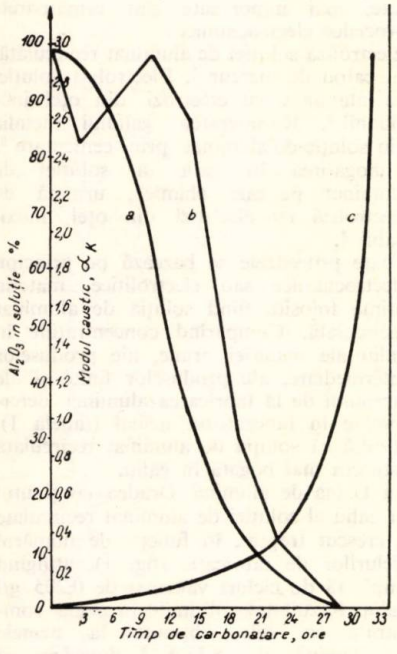


Fig. 2. Variația conținutului de Al_2O_3 în soluție de aluminat, al galiului în precipitat și al modulului caustic în timpul carbonatării:
a — Al_2O_3 în soluție; *b* — modulul caustic (α_K); *c* — Ga în precipitat (Conținuturile de Al_2O_3 și de Ga în % se raportează la conținuturile totale).

minat recirculate, cu compoziția chimică redată în tabela 2.

La începutul carbonatării modulul caustic scade pînă la o valoare la care începe precipitarea abundentă a hidroxidului de aluminiu (fig. 2). Apoi crește pînă la un maxim la care procesul de precipitare se încetinește sau chiar se poate opri [6]. O dată cu micșorarea vitezei de precipitare, baza liberă formată s-a transformat imediat în carbonat, iar modulul caustic a scăzut simultan cu micșorarea conținutului de Al_2O_3 în soluție. Pentru favorizarea acestui proces s-a separat periodic faza solidă de cea lichidă.

La începutul carbonatării, precipitarea hidroxidului de galiu este neînsemnată; ea începe — abia la sfîrșitul carbonatării. Totuși, o parte a hidroxidului de galiu coprecipita cu ultimele porțiuni de hidroxid de aluminiu. De aceea, pentru a micșora pierderile de galiu, la concentrația de Al_2O_3 de 10,6 g/l s-a separat ultima porțiune de precipitat de soluție. După aceasta s-a continuat carbonatarea pînă la separarea completă a hidroxizilor de aluminiu și de galiu. După ce întreaga bază liberă s-a neutralizat, deci $\alpha_k = 0$, galiul începe să precipite mai întîi sub formă de hidroxid, și apoi sub formă de galocarbonat de sodiu [6]: 0,05 $Na_2O \cdot Ga_2O_3$ 0,08 $CO_2 \cdot nH_2O$, la 90°C sau 0,93 $Na_2O \cdot Ga_2O_3$. 1,88 $CO_2 \cdot nH_2O$, la20° C. Cercetări efectuate de Maria Fabrizia Landi [7] arată că solubilitatea minimă a hidroxidului de galiu este la punctul său izoelectric $pH = 5$. Precipitatul obținut în ultima etapă a carbonatării s-a spălat cu apă caldă pînă la îndepărtarea completă a alcalinității, s-a uscat la 105°C pînă la greutate constantă, după care s-a calcinat la 450°C pentru îndepărtarea substanțelor organice, care împiedică electroliza [4]. Precipitatul calcinat s-a tratat cu o soluție de NaOH 12%, obținîndu-se astfel o soluție de aluminat de sodiu îmbogățită în galiu, care ulterior s-a supus electrolizei. Pentru efectuarea electrolizei s-a confecționat o celulă din polietilenă cu volumul de 1 litru și s-au folosit electrozi din oțel inoxidabil. Densitatea de curent a fost de 4 500—5 000 A/m², la tensiunea de 3,6—3,8 V. Temperatura soluției s-a menținut în tot timpul electrolizei la 75—80°C. În celula de electroliză s-a introdus un volum de 320 cm³ de soluție, care conținea 0,384 g galiu. După 24 de ore de electroliză s-a depus pe catod 0,326 g galiu sub formă de picături asemănătoare mercurului.

Galiul metalic obținut a fost supus purificării primare prin spălări repetate în acid azotic 1 : 1 fierbinte.

Tabela 1

CONȚINUTUL MEDIU DE GALIU ÎN DIFERITELE FAZE DE FABRICAȚIE A OXIDULUI DE ALUMINIU

Nr. crt.	Felul materialului	Conținutul de Ga, %
1	Bauxită	0,007
2	Soluția-mamă de aluminat	0,007
3	Soluția recirculată	0,014
4	Nămol roșu	0,0024
5	Hidroxid de aluminiu	0,0068
6	Oxid de aluminiu	0,0048

Tabela 2

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A SOLUȚIEI DE ALUMINAT SUPUSĂ CARBONATĂRII

Componenți	Concentrația, g/l
Na_2O total	279,00
Na_2O caustic	276,30
Al_2O_3	148,70
Ga	0,205

1. * * * În: J. Metals, **8**, nr. 11, noiemb. 1956, p. 1 528—1 529.
2. Samov, V. N. și Jurin, A. I. În: Izv. vissih ucebnih zavedenii, Țvetn. Met., **8**, nr. 2, febr. 1965, p. 72—78.
3. Henszelmann, F., Borlai, O. și Huszák, P. În: Dechema Monographien, **42**, nr. 661—676, 1962, p. 213—222, după: Noutăți în Petrol și Chimie, nr. 10, oct. 1965, p. 25.
4. Papp, E., Hejja, A. și Öveges, J. În: Acta Technica Hung., **14**, 1956, p. 61, 63.
5. Hudson, L. K. În: J. Metals, nr. 9, sept. 1965, p. 950.
6. Permeakova, T. V. și Lileev, I. S. În: J. Neorg. Him., **5**, nr. 9, sept. 1960, p. 1 999—2 006.
7. Landi, M. F. În: Metallurg. Ital., **55**, nr. 10, oct. 1963, p. 299—303.

C. Manoliu și Marcela Păsculescu*:

Determinarea simultană a nichelului și a vanadiului în produse petroliere grele pe cale spectrală **

În ultimii zece ani, cunoașterea conținutului în microelemente al diverselor produse petroliere a devenit o cerință obligatorie pentru tehnologia modernă de prelucrare a acestora. De aceea s-a depus un efort deosebit pentru găsirea unor metode analitice cît mai rapide, mai comode și pe cît posibil mai precise pentru determinarea conținutului în microelemente. Metodele chimice clasice s-au dovedit greoaie și uneori chiar neputincioase, fiind vorba să se dozeze cantități de ordin de mărime p.p.m.

De aceea și în acest domeniu și-a găsit aplicarea analiza spectrală de emisie.

Folosită inițial numai pentru decelarea calitativă a conținutului în urme de elemente, ea a devenit azi, prin perfecționarea metodelor experimentale și a aparaturii spectrale, o metodă precisă de dozare a Cu, Ni, V, Pb, As, P și a altor elemente în diverse produse petroliere, unde se găsesc în proporție de 0,1 pînă la 1 000 p.p.m.

Caracteristic, în general, pentru metodele spectrale de analiză este faptul că sînt eliminate o serie de prelucrări chimice ale probei de analizat, care astfel exclud pierderi în elementele de dozat, cît și introducerea de impurități din reactivii folosiți. Unele metode spectrale permit dozarea microelementelor în produsele petroliere, direct prin pulverizarea acestora în sursa de excitare a aparatului spectral [1]. Altele folosesc impregnarea electrozilor de grafit cu produsul de examinat [2, 3] sau folosesc electrodul rotativ [4]. Acest gen de metode însă prezintă greutăți atunci cînd se preconizează să se lucreze cu un element standard intern, deoarece ridică probleme la introducerea acestuia în probă. De asemenea, uneori nu sînt suficient de sensibile; de aceea se apelează la metode de concentrare, în special cînd este vorba de produse grele petroliere, se folosesc metode de distrugere a substanței organice fie pe cale umedă cu amestecuri de acizi [5], fie prin ardere și calcinare [6].

Reziduul obținut, îmbogățit în metale, se amestecă fie cu grafit, fie cu amestecuri convenabile în care se introduce și metalul folosit ca standard intern.

În analiza produselor petroliere, ca standard intern se folosesc foarte mult Co, Cu și mai rar Cr și Ti.

Folosirea aurului ca standard intern la determinarea impurităților în oxid de aluminiu [7] ne-a determinat să-l folosim în cazul determinărilor de Ni și V în cenușa produselor petroliere grele ca cocsuri și păcuri.

Apatatura folosită

Spectrograf în emisie în ultraviolet Q 24, Carl Zeiss-Jena.

* Lucrarea a fost executată în laboratorul de spectroscopie al Institutului de cercetări pentru chimizarea petrolului «Petrochim»-Ploiești.

** Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferință republicană de chimie, Timișoara, 1966.

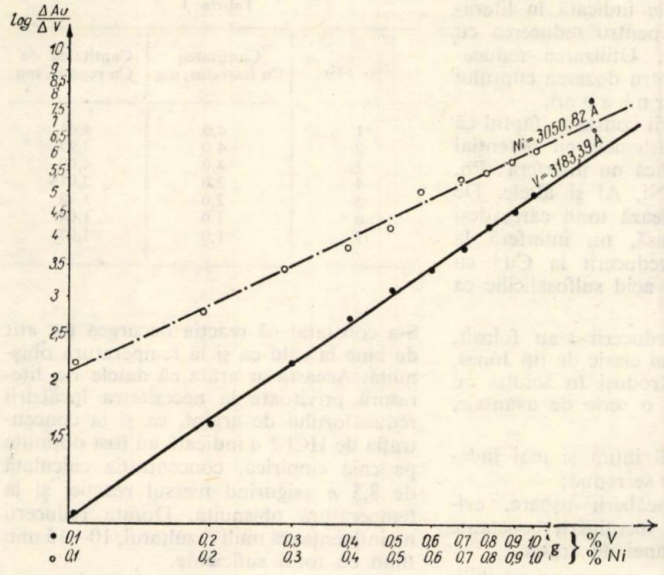


Fig. 1

Generator pentru arc de curent alternativ A B R-1 Carl Zeiss-Jena.
Fotometru rapid Model II Carl Zeiss-Jena.

Condiţii de lucru

Înregistrarea spectrului s-a făcut folosind un atenuator în trei trepte.
Deschiderea fantei: 0,004 mm.
Distanţa între electrozi: 3 mm.
Intensitatea curentului: 7,5 A.
Timpul de expunere: 70 s, arc continuu.
Deschiderea aparatului fotografic: 1/15.
Înregistrarea s-a făcut pe plăci Agfa Blau Rapid, care au fost prelucrate după prescripţiile date de firma producătoare, în revelator Agfa 1 şi fixator Agfa 301 [8]. Drept electrozi s-au utilizat electrozi de grafit spectral pur J.M.6 B, cel inferior de ∅ 5 mm × 50 mm, cu craterul de ∅ 3 mm × 2 mm, cel superior de ∅ 5 mm × 50 mm cu vîrful de 60°. Liniile spectrale folosite: pentru vanadiu 3 183,39 Å, pentru nichel 3 050,82 Å, iar pentru aur folosit ca standard intern linia de la 2 675,95 Å [9].

Reactivii folosiţi

Pulbere de grafit spectral J.M.6 B.
Silicagel pulbere procromatografia.
Alcool etilic prospectroscopia.
Aur metalic spectral pur.
Pentaoxid de vanadiu şi oxid de nichel chimic pur, necesari pentru etalonare.
Observaţie: silicagelul se analizează în condiţiile de lucru arătate utilizînd însă un curent de 10 A şi un timp de expunere de 90 s cînd nu trebuie să se deceleze liniile spectrale pentru V şi Ni.
Pentru a îmbunătăţi atît condiţiile de reproductibilitate cît şi precizia metodei, proba de analizat (cenuşa) se diluează în proporţie de 1:1 cu un amestec spectral prin care totodată se introduce şi standardul intern.
Compoziţia acestui amestec, stabilită experimental, este următoarea: 100 g silicagel, 200 g cărbune spectral şi 0,02 g aur, care se introduc în amestec sub formă de clorură aurică în soluţie alcoolică.
Pentru o perfectă omogenizare a întregului amestec, se umectează totul cu alcool etilic pînă la formarea unei paste care se mojarează bine timp de circa o oră, după care se usucă la cald pentru îndepărtarea alcoolului etilic.

Modul de lucru

Într-o capsulă de cuarţ sau platină, calcinată la greutate constantă şi cîntărită cu o precizie de ± 0,0002 g, proba de analizat, constituită din cocs sau păcură, se cîntăreşte cu o precizie de ± 0,1 g (de obicei sînt suficiente 10—20 g cocs şi 25—40 g păcură) şi se calcinează pînă la îndepărtarea completă a substanţei organice. (Se va evita aprinderea probei).
Temperatura de calcinare trebuie să nu depăşească 700 ± 25°C, deoarece peste 750°C pentaoxidul de vanadiu format este volatil şi astfel s-ar produce pierderi în conţinutul de vanadiu al probei.
Cenuşa obţinută cîntărită cu precizie se amestecă cu o cantitate egală din amestecul spectral. Cu o spatulă, pentru a desprinde cenuşa de pe pereţii capsulei, se trece totul într-un mojar, se umectează cu alcool şi se mojarează timp de o oră.
Amestecul se usucă pentru a îndepărta alcoolul, după care se cîntăresc 50 ± 5 mg, care se introduc în craterul cărbunelui spectral. Proba se arde într-un arc de curent alternativ, în condiţiile de lucru menţionate.
După fotografierea spectrului, developarea şi uscarea plăcii se fotometrează cu un fotometru rapid, liniile spectrale 3 050,81 pentru Ni, 3 183,39 pentru V şi 2 675,95 pentru Au.
Calculîndu-se logaritmul raportului valorilor citite pentru Au/Ni şi pentru Au/V şi folosind o curbă de calibrare, se află direct conţinutul în Ni şi V al cenuşii analizate (fig. 1).
Pentru trasarea curbei de calibrare se prepară amestecuri sintetice etalon cu un conţinut cuprins între 0,1; 0,2; ... 1,0; 10 g % în Ni şi V, care se introduc sub formă de oxizi.

Ca diluant pentru amestecurile-etalon se foloseşte un amestec de cărbune spectral (60 g), oxid de fier (30 g), carbonat de calciu (5 g), oxid de magneziu (5 g); datorită acestui amestec se elimină influenţele pe care le-ar da în special oxidul de fier la determinarea vanadiului şi a nichelului.
În tabelele 1 şi 2 sînt prezentate rezultatele obţinute la analiza unor amestecuri cunoscute, iar în tabela 3 sînt date rezultatele obţinute la analiza unor cocsuri şi păcuri.

Concluzii

Metoda prezentată este foarte simplă. Folosirea aurului ca standard intern s-a

Tabela 1

Conţinutul în vanadiu calculat, g%	Conţinutul în vanadiu găsit, g %	Eroarea relativă, %
0,57	0,58	+1,7
0,20	0,20	±0,0
0,22	0,22	±0,0
0,79	0,79	±0,0
1,27	1,26	−0,8
1,27	1,29	+1,5
1,27	1,25	−1,5
5,25	5,25	±0,0
5,25	5,15	−1,9
0,42	0,43	+2,4

Tabela 2

Conţinutul în nichel calculat, g%	Conţinutul în nichel găsit, g%	Eroarea relativă, %
0,43	0,44	+2,3
0,20	0,20	±0,0
1,15	1,14	−0,8
1,24	1,25	+0,8
2,00	1,98	−1,0
0,70	0,70	±0,0
0,33	0,33	±0,0
0,52	0,53	+1,9
0,83	0,85	+2,4
10,00	9,90	−1,0

Tabela 3

	Det. 1	Det. 2	Det. 3
Cocs proba 1			
V, p.p.m.	44,5	45,1	44,9
Ni, p.p.m.	8,3	7,9	8,3
Cocs proba 2			
V, p.p.m.	66,4	65,9	67,0
Ni, p.p.m.	5,7	5,1	5,9
Păcură proba 3			
V, p.p.m.	7,5	8,1	7,9
Ni, p.p.m.	1,4	1,0	1,1
Păcură proba 4			
V, p.p.m.	12,7	12,6	13,1
Ni, p.p.m.	0,7	0,9	0,7
Păcură proba 5			
V, p.p.m.	0,98	0,87	0,97
Ni, p.p.m.	0,12	0,09	0,15

arătat a fi foarte adecvată acestui gen de determinări spectrale. Cantitatea folosită este extrem de mică, aşa încît nu cauzează o ridicare a preţului de cost al analizei.
Determinarea simultană a ambelor elemente în aceleaşi condiţii simplifică, de asemenea, mult munca spectrochimistului.

Bibliografie

1. Taüfel, K. şi Barthel, K. În: Fette, Seifen Anstrichmittel, **60**, nr. 7, 1958, p. 534–536.
2. Zimina, V. I. şi Maşiceva, L. G. În: Trudi Vsesoiuzn Nauci – Isledovatel 7, 1958, p. 302–309.
3. Vigler, M. I. şi Conrad, A. L. În: Appl. Spectroscopy, **13**, 1959, p. 122–123.
4. Fry, D. L. În: Appl. Spectroscopy, **10**, 1953, p. 65–68.
5. Kozo Nagashirna şi Machui, J. S. În: Illinois State Geol. Survey nr. 235, 1957.
6. Hoggan, D., Marquart, C. E. şi Battler, W. R. În: Anal. Chem. London, **30**, nr. 10, 1964, p. 1 955–1 957.
7. Degtyareva, O. F., Sinitsyna, L. G. şi Proskuryakova, A. E. În: J. Anal. Himii, **XVIII**, nr. 4, 1963, p. 510–511.
8. AGFA Photomaterialien für Wissenschaft und Technik VEB Wilhelm Knapp Verlag-Hall/Saale, 1954.
9. Kalinin, S. K., Iavnel, A. A., Alekseeva A. I. şi Naimavk, A. E. ATLAS, 1952.

O. Frehden, D. Berşadschi şi S. Petroianu:

Dozarea cuprului dintr-un amestec prin reducere selectivă

Reducerea selectivă şi dirijată a ionilor se bazează pe posibilitatea stabilirii potenţialului de reducere necesar, prin varierea mediului de reacţie şi a condiţiilor de lucru, în cazul unui sistem redox format dintr-un metal şi o sare a sa greu solubilă. Din relaţiile potenţialului pentru un sistem de oxido-reducere dat şi ale produsului de solubilitate se deduce concentraţia anionului, respectiv concentraţia ionilor de hidrogen necesară pentru realizarea reducerii.
În lucrarea de faţă se discută utilizarea sistemului reducător Ag/sare de argint greu solubilă pentru reducerea Cu^{2+} în mediu de HCl la Cu^{+}. În acest caz există următorul sistem de ecuaţii:

$$E = E_0 + 0{,}059 \lg [Ag^+] \qquad (1)$$

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = K_s \qquad (2)$$

Din relaţia (2) rezultă $[Ag^+] = \frac{K_s}{Cl^-}$

care, introdusă în relaţia (1), dă:

$$E = E_0 + 0{,}059 \lg [K_s - Cl^-]$$

unde:

- E este potenţialul redox al sistemului $Cu^{2+}/Cu^{+} = 0{,}167$ V;
- E_0 — potenţialul normal al sistemului $Ag^{+}/Ag^{0} = 0{,}799$ V;
- Ag^+ — concentraţia ionilor de argint din mediul de reducere;
- Cl^- — concentraţia ionilor clor corespunzătoare cu concentraţia ionilor de hidrogen;
- K_s — produsul de solubilitate al clorurii de argint $= 1{,}7 \cdot 10^{-10}$ (25°C).

Rezolvînd sistemul de ecuaţii, se obţine $[Cl^-] = [H^+] = 8{,}5\ n$. Această valoare diferă de valoarea $2n$ indicată în literatura de specialitate pentru reducerea cu reducător de Ag[1,2]. Utilizarea reducătorului de argint pentru dozarea cuprului este descrisă de Burnhaum[3].
Selectivitatea reducerii constă în faptul că nu se vor reduce sistemele cu potenţial mai mic decît E, adică nu interferă: Pb, Cd, Zn, Mo, Cr, Ni, Al şi altele. De asemenea nu deranjează ionii care, deşi aflaţi în stare redusă, nu interferă la titrarea ulterioară reducerii la Cu^{+} cu Fe^{3+} în prezenţă de acid sulfosalicilic ca indicator.
Pentru realizarea reducerii s-au folosit, în locul reducătorului clasic de tip Jones, bureţi de argint introduşi în soluţia cu Cu^{2+}, care prezintă o serie de avantaje, cum ar fi:

— un contact mai intim şi mai îndelungat cu ionii care se reduc;

— posibilitatea încălzirii uşoare, evitîndu-se necesitatea menţinerii constante a temperaturii coloanei de argint.

Se menţionează, de asemenea, posibilitatea îndepărtării uşoare a buretelui din mediul de reducere prin atîrnarea sa de un fir de argint trecut prin dop.
Prepararea bureţilor de argint prin calcinarea unei sări organice de argint este simplă şi nu prezintă dificultăţi.
Există, totodată, posibilitatea preparării granulelor de argint cu structură poroasă prin calcinarea oxidului de argint la 500 şi 600°C.

Modul de lucru

Într-o atmosferă inertă, Cu^{2+} este redus la Cu^{+} cu burete de argint în mediu de HCl 8,5 *n*. După neutralizarea acidului se titrează Cu^{+} cu Fe^{2+} în prezenţa acidului sulfosalicilic ca indicator.
Aparatura utilizată a constat dintr-un pahar conic cu gît larg de 150 cm^3, prevăzut cu un dop prin care pătrund trei biurete; pentru NaOH 10%, ca indicator intern albastru de bromfenol, apă distilată cu acid sulfosalicilic şi alaun feriamoniacal $n/100$.
Toată aparatura se găseşte sub mediu de gaz inert. Soluţiile înainte de introducere în biurete sînt barbotate, la rîndul lor, cu gaz inert.
Buretele de argint este atîrnat cu un fir de argint, care iese prin dopul paharului conic.
Deoarece s-a constatat la unele din probele efectuate că indicatorul intern produce o oarecare greutate în observarea netă a virajului la acidul sulfosalicilic, s-a utilizat şi hîrtie indicatoare de *p*H, de asemenea atîrnată de un fir de argint.
S-a lucrat cu etalon de cupru cu concentraţia de 5 mg/ml, preparat din cupru pur de cilindrii Crushers prin dizolvare în acid azotic. Probele evaporate la sec pentru îndepărtarea acidului azotic se preiau cu HCl 8,5 *n*, introducîndu-se în paharul de reducere, unde se lasă în contact cu buretele de argint timp de 10—15 min, sub barbotare de gaz inert. Apoi se neutralizează acidul în exces şi se titrează Cu^{2+} cu alaun feriamoniacal $n/100$, în prezenţa acidului sulfosalicilic ca indicator.
Cîteva rezultate obţinute sînt indicate în tabela 1.

Tabela 1

Nr. crt.	Cantitatea Cu introdus, mg	Cantitatea de Cu regăsit, mg
1	4,0	4,01
2	4,0	3,97
3	4,0	4,09
4	2,0	2,016
5	2,0	1,98
6	1,0	1,04
7	1,0	1,07

S-a constatat că reacţia decurgea tot atît de bine la cald ca şi la temperatura obişnuită. Aceasta ar arăta că datele de literatură privitoare la necesitatea încălzirii reducătorului de argint, ca şi la concentraţia de HCl 2 *n* indicată au fost obţinute pe cale empirică, concentraţia calculată de 8,5 *n* asigurînd mersul reacţiei şi la temperatură obişnuită. Durata reducerii nu influenţează mult rezultatul, 10—15 min fiind cu totul suficiente.
S-a încercat înlocuirea unei părţi a concentraţiei necesare în ioni clor pe seama clorurii de sodiu; rezultatele nu au fost satisfăcătoare.
Rezultatele obţinute la dozarea cuprului permit perspectiva utilizării metodei pentru analiza cuprului în cenuşi de pirită, minereuri, zgure etc.
Încercări cu rezultate satisfăcătoare au fost efectuate în acest sens cu cantităţi mari de fier, care a fost îndepărtat prin extracţie cu eter-HCl prin metoda Rothe, concentrare pentru evaporarea celei mai mari părţi de HCl şi îndepărtarea urmelor de fier cu amoniac. La o probă conţinînd 3 g $FeCl_3$ şi 0,004 g Cu, acestea din urmă s-au regăsit în întregime.
Pentru probe de pirită se propune dezagregarea cu HCl şi brom elementar, îndepărtarea bromului prin antrenare cu CCl_4 sau $CHCl_3$ şi extracţia fierului ca mai sus.
Prin reducere cu burete de argint a fost realizată reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} după modul de lucru descris de unul dintre autori [4], evitîndu-se folosirea reactivului Ziemmermann-Reinhardt. Aceasta este posibil prin eliminarea ionilor de clor în urma oxidării cu un exces de permanganat de potasiu şi îndepărtarea Cl_2 prin fierbere. Excesul de permanganat de potasiu este redus la Mn^{2+} simultan cu reducerea fierului.
Acest mod de lucru permite repetarea titrărilor pe aceleaşi probe după o nouă reducere.
De asemenea se preconizează utilizarea unor alte sisteme de reducere, cum ar fi cele bazate pe plumb / $PbSO_4$, aplicate la reducerea staniului, pe $Al/Al(OH)_3$, la utilizarea electrodului de bismut, a electrodului de antimoniu, precum şi încercări cu schimbători de electroni (redox).

1. Charlot, G. şi Bezier, D. Analyse quantitative minérale, Ed. Masson, Paris, 1955, p. 94.
2. Chalmers, În: Analyst, **72**, nr. 2, 1952.
3. Burnhaum, N. ş.a. În: Eng. Chem. Anal. Ed., **12**, nr. 2, 1940, p. 155.
4. Frehden, O. şi Ovanezian, A. În: Rev. Chim. **13**, 1962, p. 298.
5. Dolezal, J. şi Darhonovschi, J. În: Collection Czech. Chem. Commun, **24**, nr. 11, 1959, p. 3 649.

Noutăți tehnico-științifice

Utilizarea răşinilor epoxidice la fabricarea de lubrifianţi constituie obiectul unor ample cercetări recente, din care s-a ajuns la concluzia că aceste răşini sub formă lichidă reticulate prin adiţia unei amine la care se adaugă în proporţie de 50 — 70% din greutatea polimerului un amestec de disulfură de molibden, trioxid de stibiu şi fosfit dibazic de plumb duc la obţinerea unui lubrifiant ce poate suporta presiuni pînă la 280 kg/cm². Noul lubrifiant este recomandat la ungerea pieselor care se deplasează cu viteze relative pînă la 15 m/min şi este eficace la temperaturi între 25 şi 150°C. La sarcini mici acest lubrifiant are un coeficient de frecare de 0,05—0,10.

Schimbătoarele de căldură tubulare din politetrafluoretilenă au început să fie din ce în ce mai mult utilizate ca înlocuitoare ale celor din titan pentru medii puternic corosive, ca urmare a preţului de cost mai redus. Diametrul ţevilor fasciculului tubular este mult mai mic în cazul politetrafluoretilenei. Antiaderenţa specifică acestui polimer prezintă avantajul menţinerii unei suprafeţe de transfer curate şi constante pe parcursul utilizării. Experienţe făcute cu soluţii de sulfat de calciu-carbonat de calciu au dus la concluzia că, după o anumită perioadă de utilizare, în timp ce la fasciculele tubulare metalice eficienţa schimbului de căldură a scăzut cu 60%, la fasciculele tubulare din politetrafluoretilenă aceasta a scăzut numai cu 8%.

Schimbătoare de căldură compacte confecţionate din blocuri metalice prin electroeroziune au dovedit o mare eficienţă în exploatare. Astfel de schimbătoare confecţionate din duraluminiu, în care mediul purtător de căldură este aburul şi fluidul ce trebuie încălzit este aerul, merg pînă la o capacitate de transfer de căldură de 8 000 kcal/h/dm³. Pentru moment unele tipuri de schimbătoare se pot confecţiona numai pentru suprafeţe de transfer relativ foarte mici. În prezent, cercetările continuă pentru punerea la punct a unei tehnologii de fabricaţie care să permită realizarea unor suprafeţe de transfer mari pe unitatea de aparat, cu pierderi mici de presiune.

Reactoare cu pat fluidizat cu timpul de contact dintre faza solidă şi cea fluidă controlat au fost realizate în R. S. Cehoslovacă. Aceste reactoare sînt prevăzute la bază cu un ax vertical prevăzut cu lamele care împart spaţiul de reacţie într-un număr de camere ce se stabileşte în funcţie de natura procesului. Axul cu lamele se roteşte cu o viteză reglabilă, ţinînd seama că durata unei rotaţii corespunde la timpul de contact dintre faza solidă şi cea fluidă (lichid şi gaz). Avantajul principal al acestui tip de reactor constă din realizarea unui timp de contact uniform al reactanţilor în cursul exploatării şi este aplicat industrial la prelucrarea leşiilor sulfitice.

Reactoare cu pat fluidizat cu plasmă au fost realizate în cursul anului trecut cu caracter experimental în vederea realizării unor reacţii ce necesită temperaturi ridicate. Cu ajutorul unor asemenea reactoare a fost studiată reducerea fosfatului de calciu în vederea obţinerii fosforului, precum şi obţinerii carburii de calciu. Căldura necesară reacţiilor este realizată cu ajutorul unui arc de plasmă de argon între doi electrozi de tungsten. Pentru obţinerea fosforului în reactor s-au introdus, sub forma unor pulberi fine, un amestec conţinînd 42,2% fosfat tricalcic, 24,9% bioxid de siliciu şi 32,9% grafit. Ca pat fluidizat s-a utilizat o pulbere de alumină. La prepararea carbidului randamentele obţinute la o conversie de 35% constituie baza unor cercetări viitoare în vederea înlocuirii actualelor cuptoare electrice cu cuptoare cu plasmă de argon, care sînt mult mai mici.

Reactoarele pentru cracarea gazului metan la acetilenă cu randamente mari constituie unul dintre cele mai interesante progrese realizate în cursul anului trecut în concurenţa ce se desfăşoară pe plan mondial între acetilenă şi etilenă ca bază de materii prime pentru polimerii vinilici. Unul dintre reactoare ce funcţionează cu încălzire electrică la presiunea atmosferică sau la presiuni reduse pînă la 100 mm Hg atinge în zona de reacţie temperatura de 1 650—1 760°C. În acest reactor vertical, în care elementul de încălzire din grafit este aşezat în centrul unor cămăşi izolatoare confecţionate din silicat de aluminiu, timpul de contact al metanului variază de la 0,05 la 20 s, iar conversia metanului de la 90 la 99%. Randamentul în acetilenă faţă de metan variază între 70 şi 90%. În comparaţie cu reactoarele pentru piroliza metanului existente, noul reactor se caracterizează prin faptul că energia calorică necesară se transmite masei de reacţie prin suprafeţe solide, fapt ce permite un control riguros al temperaturii, o selectivitate mărită şi un produs lipsit de acetilene superioare. Ca dezavantaje, sînt de subliniat consumul mare de energie şi timpul de contact mult mai mare în comparaţie cu reactoarele cu încălzire directă la care acesta este de ordinul a 0,001 s. Un reactor experimental cu o cameră de reacţie de 1 640 cm², funcţionînd la un timp de contact de 0,3 s, produce 11,5 kg/h acetilenă.

Zirconul începe să fie tot mai larg utilizat ca material de construcţie pentru utilajele chimice supuse la severe condiţii de coroziune, datorită faptului că se prelucrează şi se sudează cu ajutorul unor tehnici puse la punct şi au un coeficient de transfer de căldură bun. Rezistenţa la coroziune a zirconiului este spectaculoasă la acidul fosforic de orice concentraţie pînă la temperaturi de 60°C, la acidul azotic de orice concentraţie, la alcalii şi la toţi acizii organici. Din zirconiu se confecţionează schimbătoare de căldură, pompe, conducte, creuzete etc., pentru industria chimică şi pentru industria nucleară.

Bimetalele constituie materialele de construcţie cu cele mai largi perspective pentru confecţionarea utilajelor chimice. Acestea constau din foi de oţel carbon uzual acoperite cu foi subţiri de 3 — 7 mm din oţeluri inoxidabile, metale neferoase sau metale rare. Extinderea utilizării lor se datoreşte avantajelor economice importante pe care le prezintă. Astfel, în cazul tablelor groase, acestea costă în cazul bimetalului cu nichel numai 28% din costul tablei integrale din nichel. Tehnologiile noi puse la punct în ultimul timp pentru fabricarea bimetalelor permit realizarea unor straturi perfect aderente în condiţii avantajoase din punct de vedere economic.

În prezent, în ţările industrializate se apreciază că numai 10% din totalul tablelor confecţionate din materiale rezistente la coroziune se consumă sub formă de bimetale, dar se apreciază că în viitorul apropiat ponderea acestora va creşte simţitor. În prezent, din bimetale se confecţionează vase de reacţie, rezervoare, vase de maturare, schimbătoare de căldură, condensatoare, coloane, folosind oţeluri inoxidabile, oţeluri refractare, oţeluri rezistente la hidrogen, cupru, nichel, alame, aliaje de cupru-nichel, metal monel, argint, aliaje nichel-molibden şi aliaje nichel-crom-molibden-carbon etc.

Progresele realizate în metalizarea suprafeţelor au cîştigat un nou domeniu de aplicare prin acoperirea utilajelor şi a suprafeţelor metalice, în general, cu aluminiu, cu un adaos de 10% siliconi, care măreşte aderenţa aluminiului şi elasticitatea peliculei la deformările suportului de oţel. Pulberea de aluminiu aplicată pe suprafaţa oţelului formează un film protector de oxid de aluminiu rezistent la condiţiile de oxidare atmosferică şi la temperaturi ridicate.

Metanul lichid este un combustibil foarte interesant pentru avioanele supersonice cu reacţie. În comparaţie cu pro-

dusele petroliere folosite pînă acum, pe baza cercetărilor recent efectuate, se reduce consumul de combustibil cu circa 31%, şi cheltuielile de exploatare cu circa 36%. Metanul lichid mai prezintă şi avantajul că prin combustie nu formează fum şi cocs şi elimină şi actualul sistem de alimentare cu pompe.

Industria îngrăşămintelor chimice se dezvoltă continuu pe plan mondial, ca urmare a necesităţilor mereu în creştere de hrană. Această dezvoltare este însă inegală atît din punctul de vedere al capacităţilor de producţie, cît şi din punctul de vedere al preţului de cost al îngrăşămintelor realizate. Astfel, în Iran se prevede construirea unei instalaţii de amoniac pe gaze naturale cu o capacitate de producţie de 2 000 t/zi. care va duce la un preţ de cost de 25 dolari pe tonă, în timp ce în India o instalaţie de amoniac cu o capacitate de producţie de 300 t/zi folosind ca materii prime fracţiuni petroliere importate sub formă de ţiţei brut duce la un preţ de cost de 65 dolari pe tona de amoniac.

Producţia totală de îngrăşăminte chimice se apreciază că se va tripla pe plan mondial între anii 1965—1980, fapt ce duce la realizarea unor noi capacităţi de producţie de 75 mil. t anual. După părerea experţilor, acest spor de capacitate implică un efort de investiţii de 11 miliarde de dolari pentru instalaţiile de producţie propriu-zise, pentru realizarea utilităţilor necesare, precum şi pentru deschiderea de noi mine.

Capacităţile de producţie ale noilor instalaţii se prevede a fi mai mari decît cele uzuale în prezent. Astfel, în cazul amoniacului unde pînă acum cîţiva ani capacităţile uzuale variau între 200 şi 400 t/zi, în prezent în lume există peste 30 de instalaţii cu capacităţi între 600 şi 1 500 t/zi. Se prevede, de asemenea, trecerea la îngrăşământ cu o concentraţie cît mai mare de elemente nutritive. Din acest punct de vedere sulfatul de amoniu cu 20,5% azot se prevede a fi abandonat în favoarea ureei (45% N) sau a amoniacului lichid (82% N), care vor fi fabricate în cantităţi mari în zonele în care există materii prime şi transportate în regiunile deficitare.

Măsuri similare se prevăd şi pentru îngrăşămintele fosfatice. Obţinerea acidului superfosforic cu 72—82% P_2O_5 prin procedeul umed şi a polifosfatului de amoniu solid cu un conţinut de 15—20% N şi 60—63% P_2O_5 va permite fabricarea acestora în instalaţii cu capacităţi mari amplasate în preajma zăcămintelor de roci fosfatice şi transportul de P_2O_5 sub formă de îngrăşământ în regiunile consumatoare, şi nu sub formă de rocă brută.

Utilizarea materialelor plastice şi a elastomerilor la protecţia acoperişurilor este condiţionată de rezistenţa acestor materiale la acţiunea radiaţiilor solare.

Recent a fost pusă la punct o metodă expeditivă de determinare a gradului de degradare prin oxidare fotochimică a numeroşilor elastomeri, precum şi a materialelor plastice folosite la acoperişuri sub formă de folii, ca: policlorura de vinil, polifluorura de vinil, poliesteri sau sub formă de emulsii de răşini acrilice sau sub formă de soluţii de polietilenă clorosulfonată sau de cauciucuri siliconice. Această metodă constă din determinarea cantităţii de *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamină consumată prin reacţia ce are loc între produsele de oxidare fotochimică rezultate pe suprafaţa polimerilor în urma expunerii acestora la radiaţiile solare şi produsul amintit. Determinarea constă în expunerea unor mostre din materialele folosite fie acţiunii radiaţiilor solare, fie celei ale unui arc electric şi din introducerea după expunere a mostrei respective într-o cantitate determinată de *N,N*-dimetil-*p*-fenilendiamină dizolvată într-un amestec de benzen-alcool metilic. După două ore de agitare în care are loc reacţia amintită, atît culoarea polimerului cît şi cea a soluţiei se modifică de la galben la brun, în funcţie de gradul de degradare. Consumul de dimetilfenilendiamină se determină prin oxidarea excesului cu ajutorul peroxidului de benzoil şi măsurarea cantităţii de peroxid consumată.

Un nou procedeu pentru fabricarea bioxidului de clor a fost recent pus la punct în Canada. Noul procedeu Hooker permite realizarea într-un singur reactor a următoarelor operaţii: desfăşurarea reacţiei de reducere a soluţiei de clorat de sodiu la bioxid de clor care se degajă, cristalizarea sulfatului de sodiu şi evaporarea soluţiei reziduale cu recuperarea acidului sulfuric care se recirculă.

Faţă de procedeele anterioare la care sulfatul de sodiu cristaliza sub formă de decahidrat la temperatura de 15°C, în noul procedeu se obţine direct sulfat de sodiu anhidru, cristalizarea decurgînd la temperatura de circa 30°C. De asemenea, în noul procedeu riscurile de explozie a bioxidului sînt eliminate prin barbotarea de aer prin reactor.

Poliacrilamida ca agent floculant îmbunătăţeşte condiţiile de filtrare a suspensiilor, a nămolurilor şi a dispensiilor coloidale ca rezultat al unor ample cercetări efectuate în U.R.S.S. Cercetările s-au axat, în principal, pe îmbunătăţirea condiţiilor de filtrare a coloranţilor. Pe parcursul cercetărilor s-a constatat că filtrarea unor astfel de suspensii nu este o simplă operaţie hidraulică, fenomenele electrocinetice care se produc la suprafaţa de separare a fazelor solid-lichid deţinînd un rol important în curgerea lichidelor prin capilarele stratului filtrant. S-a constatat că este posibilă o creştere sensibilă a vitezei de filtrare prin reducerea potenţialului zeta, care se stabileşte între faza solidă şi cea lichidă, fără să se ajungă la punctul izoelectric, care duce la aglomerarea particulelor, fapt nedorit în anumite cazuri. Din experimentările efectuate s-a constatat că prin adiţia unor agenţi floculanţi alcătuiţi din polimeri şi în special prin adiţia de poliacrilamide se realizează o aglomerare temporară, care măreşte sensibil viteza de filtrare. Cantitatea de agenţi floculanţi ce trebuie adăugată trebuie determinată pentru fiecare caz în parte, întrucît viteza de filtrare creşte proporţional cu aceasta pînă la un maxim, după care scade.

Rezultate deosebite s-au obţinut practic la filtrarea coloranţilor de alizarină, a albastrului de ftalocianină şi a diferiţilor pigmenţi. În fiecare caz trebuie determinat şi *p*H-ul optim al mediului filtrant.

Utilizarea fibrelor de oţel în ţesături textile prezintă o serie de avantaje importante privind rezistenţele mecanice, precum şi buna conductibilitate electrică pe care acestea le imprimă ţesăturilor în care sînt introduse. Singura dificultate care a întîrziat extinderea utilizării fibrelor de oţel în ţesături a fost realizarea unor diametre atît de reduse încît flexibilitatea acestora să fie de acelaşi ordin de mărime cu cel al fibrelor sintetice sau al lînii. Astfel, un filament de oţel inoxidabil, pentru a avea o flexibilitate egală cu a unui fir de nylon de trei denieri, trebuie să aibă un diametru de 12 μ. Realizarea unor astfel de filamente a permis folosirea fibrelor din oţel inoxidabil în amestec cu fibrele de sticlă sau cu cele sintetice la confecţionarea de ţesături şi tricotaje. Pentru eliminarea electricităţii statice ce constituie un neajuns principal al fibrelor sintetice poliamidice, poliesterice sau acrilice este suficientă folosirea de filamente de oţel în proporţie de 1%. Ţesături conţinînd 10% fibre de oţel în amestec cu fibrele sintetice sînt folosite la confecţionarea reţelelor pentru anvelope, pentru curele de transmisie sau pentru benzi transportoare în condiţii de temperaturi ridicate sau de coroziune pronunţată. Pentru ţesături textile obişnuite s-a pus la punct un procedeu de vopsire a fibrelor din oţel inoxidabil care permite pentru moment obţinerea de ţesături de culori închise. În Anglia s-a construit o uzină pentru fabricarea unor astfel de filamente cu o capacitate de producţie de 350 t/an.

Procedeul de fabricare a acetilenei prin pirolizã la temperatură înaltă pus la punct de Hoechst, va fi în scurt timp industrializat în R. F. Germană într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 60 000 t/an acetilenă şi 120 000 t/an etilenă. Aceasta este a doua instalaţie ce aplică acest procedeu, prima fiind pusă în funcţiune în anul 1960, cu o capacitate de producţie totală de 85 000 t/ an acetilenă şi etilenă.

Cronică

Simpozion internaţional de esteri ai acidului fosforic existenţi în natură

Între 10 şi 12 iulie 1967 va avea loc la Universitatea din Newcastle upon Tyne, Anglia, un simpozion organizat de Chemical Society (Societatea de chimie) cu privire la structura şi biosinteza fosfaţilor naturali.

Colocviu internaţional de spectroscopie

Între 7 şi 12 august 1967 va avea loc la Debrecen (R. P. Ungară) un colocviu internaţional de spectroscopie, la care se vor discuta probleme referitoare la:

— spectroscopie optică de emisie;
— spectroscopie de raze X;
— spectroscopie de absorbţie;
— alte metode.

Concomitent va fi organizată şi o expoziţie de aparate moderne de analiză spectrală.

Simpozion de chimie macromoleculară

Între 12 şi 17 iunie 1967 va avea loc la Bruxelles şi Louvain (Belgia) un Simpozion internaţional de chimie macromoleculară, organizat de IUPAC (Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată) împreună cu Fédération des Industries Chimiques de Belgique (Federaţia industriilor chimice din Belgia). Tema simpozionului «Chimia şi structura internă a polimerilor sintetici» va fi tratată sub aspectele:

— noi sinteze şi structuri;
— transformări chimice ale polimerilor;
— reacţii de condensare;
— polimeri termostabili;
— polimeri conductibili;
— membrane selective, procese de transport şi de schimb;
— proprietăţi paramagnetice şi răşini schimbătoare de electroni;
— spectrometrie în infraroşu;
— rezonanţă magnetică nucleară.

Conferinţă internaţională de spectrometrie de masă

Între 25 şi 29 septembrie 1967 se va ţine la Politehnica din Berlin o conferinţă internaţională de spectrometrie de masă organizată de Gesellschaft Deutscher Chemiker (Asociaţia chimiştilor germani) împreună cu alte organizaţii internaţionale.

Conferinţele vor fi publicate de Institute of Petroleum ca «Advances in Mass Spectrometry, Volume 4.

Primul Congres internaţional de chimie heterociclică

Între 12 şi 15 iunie 1967 se va ţine la Universitatea din New Mexico, Albuquerque/New Mexico, un Congres internaţional de chimia heterociclurilor, la care vor ţine conferinţe: D. J. Brown (Australian National University); G. de Stevens (CIBA, S.U.A.); R. Huisgen (Universität München), A. R. Katritzky (University of East, Anglia); W. W. Pandler (Ohio University); W. Pfleiderer (T. H. Stuttgart); E. C. Taylor (Princeton University); M. J. Weiss (American Cyanamid Company, S.U.A.).

Simpozion internaţional «Proprietăţile în soluţie ale polimerilor naturali»

Un Simpozion internaţional intitulat «Proprietăţile în soluţie ale polimerillor naturali» va fi organizat, între 25 şi 27 iulie 1967, la departamentul de chimie al Universităţii din Edinburg (Anglia). Această reuniune, organizată sub auspiciile societăţii de chimie, are drept scop întîlnirea cercetătorilor cu activităţi sensibil diferite, în vederea unui schimb de păreri şi a dobîndirii de cunoştinţe noi din domeniul polimerilor naturali. Acest domeniu, care cuprinde materii importante, ca: proteine, acizi nucleici, hidraţi de carbon şi cauciuc, a înregistrat în ultimii ani progrese remarcabile în tehnicile studiului comportării polimerilor în soluţie, care au permis extinderea cunoştinţelor avute asupra acestor materii.

Simpozion internaţional asupra fluidizării

În iulie 1967 se va ţine la Eindhoven (Olanda), sub auspiciile Federaţiei europene de inginerie chimică, un simpozion internaţional asupra fluidizării.

Lucrările acestui simpozion se vor referi la temele:

Aspecte fundamentale: mecanismul fluidizării şi modele; transferul de căldură într-un pat fluidizat, transferul de masă într-un pat fluidizat, amestecarea gaz-lichid; fluidizarea lichid-solid; stabilitatea hidrodinamică şi calitatea fluidizării, probleme de trecere la scară superioară.

Aspecte legate de practică: patul fluidizat ca reactor chimic; reacţii de gaze; reacţii în stare solidă; reacţii fluid-solid. Patul fluidizat pentru procese fizice: uscarea; condiţionarea; sublimarea, granularea; coacerea.

Proiectarea şi construcţia paturilor fluidizate.

Simpozion internaţional de chimie macromoleculară

Un simpozion internaţional de chimie macromoleculară sub auspiciile Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (I.U.P.A.C.) şi patronat de Federaţia industriilor chimice din Belgia, va avea loc între 12 şi 17 iunie 1967 la Bruxelles şi la Louvain (Belgia). Simpozionul va fi consacrat chimiei şi structurii interne a polimerilor de sinteză, subiectele tratate raportîndu-se ca teme celor zece grupe de lucru ale simpozionului: *1.* Sinteze şi structuri noi. *2.* Transformări chimice ale polimerilor. *3.* Reacţii de policondensare. *4.* Polimeri termostabili. *5.* Polimeri conductori. *6.* Membrane selective, fenomene de transport şi de schimb. *7.* Proprietăţi paramagnetice şi schimbători de electroni. *8.* Dispersie rotatorie şi activitate optică. *9.* Spectrometrie în infraroşu. *10.* Rezonanţă magnetică nucleară.

În afară de cinci conferinţe plenare şi zece conferinţe principale, prezentate de personalităţi ştiinţifice invitate de comitetul de organizare, simpozionul va cuprinde şi circa 100 comunicări de specialitate.

Simpozion «Aplicaţii ale cercetării operaţionale în industria chimică»

Cu ocazia reuniunii Federaţiei europene a inginerilor chimişti, se va ţine la Frankfurt/Mein (R. F. Germană), între 20 şi 29 iulie 1967, un simpozion despre «Aplicaţiile cercetării operaţionale în industria chimică». Această manifestare va avea loc sub auspiciile Societăţii americane de chimie şi ale Societăţii germane pentru aparatură chimică.

DOCUMENTARE

PROCESE ŞI APARATE

Transportul de materie prin convecţie naturală în straturi orizontale de fluid. S-a efectuat un studiu asupra instabilităţii hidrodinamice determinate de gradienţii de densitate într-un strat plan, orizontal, de fluid, alcătuit dintr-un amestec binar, omogen, izotermic şi cu compoziţie neuniformă. La acest studiu s-a ţinut seamă în mod special de unul dintre elementele fundamentale care diferenţiază procesul de difuziune de materie de cel al difuziunii termice, şi anume de viteza generală a fluidului, determinată de transportul difuziv al materiei şi, în general, diferită de zero, chiar pe acele suprafeţe care delimitează stratul, fapt care nu s-a luat în considerare la cercetări precedente efectuate în mod strict analog celor cu privire la convecţia termică naturală.
Cercetările efectuate au permis să demonstreze influenţa acestei viteze generale a fluidului asupra condiţiilor de amorsare a convecţiei naturale.

Foraboschi, F. P. şi Cesari, F., Ing. Chim. Ital., 2, nr. 6, noiemb.-dec. 1966, p. 165–173.

Contactul termic al solidelor. Este prezentată atît baza teoretică a transferului de căldură prin interfeţe, precum şi rezultatele experimentale obţinute în diverse domenii de aplicare. Pînă în prezent nu există o teorie adecvată pentru prezicerea proprietăţilor de conductibilitate; studiile viitoare par să depindă de o mai bună înţelegere a variaţiei proprietăţilor termice a contactelor solide cu proprietăţile materialelor şi cu mediul înconjurător.

Thomas, T. şi Probert, S., Chem. Proc. Eng., 47, nr. 11, noiemb. 1966, p. 51–60.

Procedeu de răcire cu schimb direct de căldură pentru soluţii saline saturate. Se descrie un procedeu de răcire pentru soluţii saline saturate care constă dintr-un proces de maşină frigorifică prin comprimare cu schimb direct de căldură în evaporator şi condensator. Ca agent de răcire se foloseşte clorura de metilen. Influenţa diferiţilor parametri — cantitatea, modul de admisie şi presiunea de pulverizare prin duze în cazul agentului de răcire şi cantitatea, temperatura, înălţimea nivelului şi concentraţia, în cazul soluţiilor saline — asupra transmiterii căldurii a fost stabilită prin introducerea unei cifre de schimb. Cifra de schimb permite calcularea unui exces de agent de răcire necesar pentru schimbul termic în dependenţă de înălţimea lichidului, temperatura finală de răcire şi vidul final.

Schmok, K., Chem. Tech. (Berlin), 18, nr. 11, noiemb. 1966, p. 661–665.

Despre obţinerea de suspensii. Cu o aparatură experimentală au fost efectuate o serie de încercări pe baza cărora s-a putut stabili o relaţie cu care să se poată stabili în prealabil turaţia minimă a unui agitator în vederea realizării unei suspensii stabile. Încercările au fost efectuate cu un agitator de turbină şi cu un agitator de elice cu trei aripi. Ca parametri au fost urmăriţi densitatea şi viscozitatea lichidului, densitatea solidului, cantitatea de lichid şi cantitatea de solid, diametrul agitatorului şi distanţa lui de fundul amestecătorului.

Hobler, T. şi Zablocki, J., Chem. Tech. (Berlin), 18, nr. 11, noiemb. 1966, p. 650–652.

Amestecătoare cu ejectoare. Sînt prezentate domeniile de aplicare şi metodele de calcul funcţional şi dimensional pentru proiectarea sistemelor de amestecare cu ejectoare. Se dau ecuaţiile de calcul pentru dimensionarea ejectoarelor în funcţie de intensitatea dorită a amestecului, precum şi cele pentru stabilirea necesarului de energie.
De asemenea, se dau grafice pentru alegerea celor mai indicate mărimi de ejectoare în funcţie de mărimea rezervoarelor, de viscozitatea amestecului şi de intensitatea de amestecare dorită şi nomograme pentru dimensionarea ejectoarelor, cu exemple de calcul.

Harris, L. S., Chem. Eng., 73, nr. 21, oct. 1966, p. 216–222.

Eficacitatea unor talere turbogrid mari. Cu toate că talerele turbogrid sînt mult utilizate la distilări pe scară industrială, există insuficiente date cu privire la performanţa şi proiectarea lor.
Pe o coloană de distilare experimentală au fost studiate mai multe grupe de asemenea talere. Eficacitatea acestora a fost determinată prin măsurarea concentraţiei lichidului pe talere. Au fost cercetate influenţele unor factori geometrici (lărgimea fantei, suprafaţa fără fantă, distanţa dintre talere) şi a vitezei vaporilor asupra eficacităţii talerelor. Cercetările au fost efectuate cu sistemul metanol-apă la reflux total şi presiune atmosferică.
Coeficienţii de transfer de masă calculaţi din aceste eficacităţi concordă cu cei determinaţi de Kochergin şi colaboratori.

Humbl, M. şi Standart, G., Brit. Chem. Eng., 11, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 370–1 374.

Calculul cicloanelor şi parametrii de construcţie care influenţează randamentul acestora. Se compară diferite formule pentru calculul cicloanelor industriale şi parametrii de construcţie care condiţionează funcţionarea şi randamentul cicloanelor. Se dau formule de calcul şi schiţe schematice.

Svanda, J., Chem. Průmysl, 16/41, nr. 10, oct. 1966, p. 595–600.

Prepararea unor microsfere de bioxid de toriu şi de amestec de oxizi. A fost elaborat un procedeu pentru prepararea unor sfere de bioxid de toriu, ca atare sau în amestec cu trioxid de uraniu, avînd diametrul de 50–1 000 μ şi densitatea aproape teoretică. Procedeul complet de transformare a unui sol în microsfere calcinate cuprinde operaţiile: 1) dispersia solului în picături; 2) suspensia în dizolvant şi extracţia apei pentru producerea gelificării; 3) separarea de dizolvant a microsferelor de gel; 4) recuperarea dizolvantului; 5) uscarea microsferelor de gel; 6) calcinarea şi sinterizarea. Etapa a doua, adică extracţia apei în vederea gelificării şi deci transformarea picăturilor de sol în sfere solide, este etapa-cheie a procesului.
Pentru a evita coalescenţa picăturilor de sol între ele sau de peretele vasului sau îngrămădirea picăturilor parţial uscate trebuie să se adauge un agent activ de suprafaţă în dizolvant şi să se folosească un vas cu formă specială.
Microsferele au fost preparate folosind ca dizolvant de uscare 2-etil-1-hexanol într-un sistem de coloane continuu ce include şi recuperarea dizolvantului.

Haas, P. A. şi Clinton, S. D., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 5, nr. 3, sept. 1966, p. 236–244.

Posibilităţile şi limitele analizei dimensionale. Au fost examinate posibilităţile şi limitele analizei dimensionale luîndu-se ca exemplu transferul de masă în timpul agitării şi măcinării. Au fost studiate următoarele probleme: *1)* aplicarea caracteristicilor fără dimensiuni la un mare număr de parametrii; *2)* calcule exacte de modele fizice foarte simple ; *3)* determinarea de analogii între diverse fenomene fizice în comparaţie cu principalele caracteristici fără dimensiuni ; *4)* aplicarea posibilităţilor experimentale pentru varierea caracteristicilor chiar în momentul formării lor; *5)* caracteristicile sistemelor cu mai multe componente.

Kerber, R., Chem. Ing. Tech., 38, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 133–1 139.

Calculul aparatelor cu talere pentru schimbul de materie

Popov, V. V. şi Popova, L. M., Him. Tehnol. Topliv i Masel, 11, nr. 11, noiemb. 1966, p. 40–42.

Modelul cinetic al unui proces chimic în strat pseudofluidizat

Abaev, G. N., Kinetika i Kataliz, 7, nr. 5, oct. 1966, p. 881–890.

Distribuţia dimensiunii cristalelor şi a omogenităţii lor exemplificată pentru un caz de cristalizare

Awerbuch, L., Juraszek, A. şi Lipinski, K., Przemysl Chem., 45, nr. 10, oct. 1966, p. 536–540.

CHIMIE FIZICĂ

Sistem de temperatură joasă pentru măsurători de conductibilitate termică. Au fost utilizate termometre cu rezistență de platină și germaniu cu două vase metalice de tip Dewar în domeniul de temperatură 1,2—300°K. S-a utilizat un comutator cu conductanță variabilă cu heliu, și o încălzire automată pentru menținerea temperaturii dorite în domeniul în care s-au făcut determinările. Au fost utilizate două circuite de măsurare a curenților, cuplate potențiometric, unul pentru a măsura și controla temperatura probei, iar celălalt pentru a măsura gradientul de temperaturi. Sînt discutate performanțele sistemului.

Klein, M. și Caldwell, R., Rev. Sci. Instr., **37**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 291—1 297.

Aparat pentru determinarea datelor de echilibru lichid-vapori la presiune înaltă. Sistemul metanol-etanol. Se descrie un aparat izoterm pentru determinarea echilibrelor lichid-vapori la presiuni înalte (pînă la 70 at, la 300°C) cu care se studiază sistemul metanol-etanol la 100—160°C. Coeficienții ideali de activitate sînt corelați cu fracțiile molare ale componenților pe baza ecuațiilor Margules, cu precizie mai mare decît pe baza fugacităților.

Butcher, K. L., și Robinson, W. I., J. Appl. Chem., **16**, nr. 10, oct. 1966, p. 289—292.

Dependența supratensiunii de oxigen de activitatea apei. I

Erdey-Grúz, T., Golipencza, O. și Gallyas, M., Magy. Kém. Folyoirat, **72**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 501—506.

Asupra măsurării timpului de viață a stării excitate pentru niveluri înalte de excitare

Razunoua, T. K., Opt. i Spektroskop., **21**, nr. 5, noiemb. 1966, p. 647—650.

Reducerea reflecției celulelor fotoelectrice cu siliciu

Koltun, M. M. și Golovner, T. M., Opt. i Spectroskop., **21**, nr. 5, noiemb. 1966, p. 630—638.

CINETICĂ

Termodinamica fenomenelor electrocinetice. III. Fenomene electrocinetice în capilare. S-a cercetat termodinamica proceselor ireversibile care au loc în cazul fenomenelor cinetice din capilare. Fenomenele au fost caracterizate pentru diferite condiții cu ajutorul coeficienților lui Onsager, iar sistemul coeficienților de conductibilitate a fost determinat cu ajutorul datelor experimentale. Au fost formulate expresiile matematice care descriu fenomenele studiate.

Dyarmaty, S. și Sandor, J., Kolloidn. J., **28**, nr. 6, noiemb.-dec. 1966, p. 829—837.

Asupra cineticii reacțiilor grafitului

Thrun, E., Chem. Ing. Tech., **38**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 176—1 182.

Adsorbția statică și dinamică a amestecurilor lichide

Veselov, V. V., Kolloidn. J., **28**, nr. 6, noiemb.-dec. 1966, p. 801—809.

CATALIZĂ

Verificarea activității catalizatorilor de cracare catalitică. S-a modificat metoda CAT-A de caracterizare a activității catalizatorilor de cracare catalitică, frecvent utilizată în multe laboratoare.
Noua metodă de încercare este utilizată pentru determinarea unei măsuri empirice a activității și a selectivității catalizatorilor naturali și sintetici utilizați în procesele de cracare în pat fix sau fluidizat. Ea este utilă la controlul preparării catalizatorilor și în urmărirea performanțelor realizate în operațiile din rafinărie. Rezultatele acestei metode nu pot fi utilizate pentru evaluarea productibilităților instalațiilor comerciale pînă cînd nu se stabilesc corelații specifice între metodă și instalația respectivă în condițiile sale de operare.

Harriz, C., Petrol. Refiner, **45**, nr. 10, oct. 1966, p. 183—188.

Acțiunea catalitică a produselor de descompunere termică a oxalaților micști de cobalt și nichel. În cazul descompunerii termice a oxalaților anhidri de cobalt și nichel, în prima etapă se formează oxizii corespunzători. Pe măsură ce înaintează procesul de descompunere, crește cantitatea de metal liber, astfel încît produsul de descompunere a oxalatului de nichel conține 95% mol. nichel metalic, iar cel al oxalatului de cobalt conține 43—51% mol. cobalt metalic. S-a stabilit că prezența chiar a unei cantități mici de oxalat de nichel în oxalatul mixt de cobalt și nichel influențează considerabil cinetica procesului de descompunere termică (constanta vitezei de reacție și energia de activare), precum și asupra compoziției produselor de descompunere, fenomen ce se explică prin acțiunea catalitică a nichelului metalic.

Kadlec, O. și Rosmusova, J., Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 4 324—4 332.

Complecșii organo-metalici și utilizarea lor drept catalizatori de reacție. Procesele chimice din natură care au loc la temperatură ambiantă și presiune atmosferică cu randamente mari se desfășoară sub acțiunea unor catalizatori speciali, enzimele.
Plecînd de la studiul acestor enzime, cercetările au dus la descoperirea proprietăților catalitice ale compușilor organometalici care acționează la temperaturi joase și într-un mod foarte selectiv.
Sînt prezentați alchili și carbonili metalici, compuși organomagnezieni și organo-aluminici.

Malinowski., Chim. Ind. (Paris), **96**, nr. 4, oct. 1966, p. 899—904.

Transformările *n*-heptanului și *n*-octanului în prezența catalizatorilor alumino-molibdenici. Pe un catalizator cu 10,8% MoO_3 și 89,2% Al_2O_3, *n*-heptanul, la 480—520°C și cu viteze volumice de 0,25—2 h^{-1}, dă o conversie de 15,8—49,4%, randamentul în catalizator fiind de 70—94%, cu 3—17% cocsificări. Se formează 30—50% arene și 10—40% alchene. În condiții asemănătoare, pe un catalizator cu 9,3% MoO_3 și 90,7% Al_2O_3 se obține o conversie de 18—57%, cu randament în catalizator de 80—94%, randamentul în arene este 45—55%, iar în alchene 7—22%. Se dau constantele cinetice ale proceselor generale și ale dehidrogenărilor care au loc.

Usov, I. N., Skvorțov, E. V., Kuvșinova, N. I., Raikova, G. A. și Ilin, V. F., Kinetika i Kataliz, **7**, nr. 5, oct. 1966, p. 809—815.

Reducerea catalitică a clornitrobenzenilor la cloraniline. II. Utilizarea ruteniului în reacția de reducere a *p*-clornitrobenzenului. Ruteniul (5% pe sulfat de bariu) reduce *p*-clornitrobenzenul la *p*-cloranilină cu randament de 99,5—99,7% la 80—85°C și 100 atm presiune inițiată. Se formează numai 0,3—0,5% acid clorhidric; coborîrea procentului de ruteniu la 1 sau 0,5% reduce randamentul reacției. Folosirea Al_2O_3 drept suport al catalizatorului ridică la 10% cantitatea de acid clorhidric format.

Sokolova, N. P., Balandin, A. A., Maximova, M. P. și Skulskaia, Z. M., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 891—1 895.

Hidrogenarea catalitică cu catalizatori solubili

Birch, A. J. și Walker, K. A. M., J. Chem. Soc., **C**, nr. 21, oct. 1966, p. 1 899—1 902.

Aplicații la sinteze ale catalizatorilor de metale activate. XXV. Hidrogenarea unor derivați fenilici de siliciu cu nichel Raney

Sasse, W. H. F. și Wade, K. O., Australian J. Chem., **19**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 897—1 908.

Contribuții la studiul nichelului Raney. V. Influența tratamentului anodic asupra activității catalitice, proprietățile structurale și magnetice. Incercări de interpretare a mecanismului de oxidare a nichelului Raney și a naturii hidrogenului fixat.

Jamey, J. P., Trambouze, Y. și Prettre, M., Bul. Soc. Chim. France, fasc. **10**, oct. 1966, p. 3 139—3 144.

Studiul cu oxigen-18 al problemei schimbului catalizat de acizi și baze între nitrobenzeni *p*-substituiți și apă

Fry, A. și Lusser, M., J. Org. Chem., **31**, nr. 10, oct. 1966, p. 3 422—3 423.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracția titanului tetravalent din soluții clorhidrice cu tributilfosfat. S-a studiat extracția titanului tetravalent cu tributilfosfat din soluții sintetice, obținute prin

dizolvarea tetraclorurii de titan în acid clorhidric. Studiul densității optice a soluțiilor a arătat că, o dată cu creșterea conținutului de acid clorhidric liber în soluție (la concentrație constantă de titan) și o dată cu creșterea concentrației titanului (la concentrație constantă de acid clorhidric), echilibrul reacției:

$$H_2TiCl_6 \rightleftarrows [TiCl_6]^{2-} + 2H^+$$

se deplasează în direcția formării ionului complex $[TiCl_6]^{2-}$. S-a determinat coeficientul de repartiție al titanului între soluția apoasă și stratul organic și s-au trasat curbele de extracție. S-a emis ipoteza că trecerea titanului în stratul organic are loc sub forma anionului complex $[TiCl_6]^{2-}$.

Starțev, V. N., Krîlov, E. I. și Kozmin, I. A., J. Neorgan. Him., **11**, nr. 10, oct. 1966, p. 2 312–2 315.

Peroxometatitanații metalelor alcaline. Au fost sintetizați și separați peroxometatitanații metalelor alcaline prin reacția dintre metatitanații corespunzători, calcinați în prealabil, și soluție 3% apă oxigenată în exces, la 20–25°C, sub agitare puternică, timp de 60–90 min. Structura noilor compuși, precum și unele caracteristici s-au studiat prin metode chimice, optice, roentgenografice, termogravimetrice și spectrale. Se propune mecanismul probabil al reacției catalitice de descompunere a apei oxigenate cu ajutorul metatitanaților alcalini.

Kutolin, S. A., Sammasova, A. E. și Vulih, A. I., J. Neorgan. Him., **11**, nr. 10, oct. 1966, p. 2 202–2 206.

Succesele chimiei acizilor inferiori ai fosforului. Se sistematizează numeroase date experimentale și teoretice obținute în decursul ultimilor ani în domeniul chimiei acizilor inferiori ai fosforului și a sărurilor acestora. Se descriu metode legate de sinteză și separare, proprietăți, complexare etc. ale acizilor inferiori ai fosforului și se dau o serie de metode analitice.

Nassler, J., Chem. Listy, **60**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 297–1 338.

Stările alotrope ale fosforului roșu

Rubenstein, M. și Ryan, F. M., J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 063–1 067.

SUBSTANȚE PURE—SEMICONDUCTOARE

Conductibilitatea termică a seleniului amorf în domeniul de înmuiere. S-a cercetat influența impurităților de plumb și cadmiu asupra conductibilității termice a seleniului amorf în intervalul de temperatură 19–45°C. S-a stabilit că conductibilitatea termică a seleniului amorf de puritate 99,99999% crește liniar cu temperatura până la 31°C, când prezintă un salt brusc de la $1{,}24 \cdot 10^{-3}$ până la $1{,}72 \cdot 10^{-3}$ cal/cm.s.°C, apoi scade și începînd de la 34°C crește din nou. Se emite o ipoteză asupra modului în care prezența impurităților de cadmiu și plumb influențează conductibilitatea termică a seleniului.

Mehtieva, S. I., Abdinov, D. S. și Aliev, G. M., Visokomolekul. Soedin., **8**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 665–1 668.

O comparație între caracteristicile electrice ale monocristalelor și ale policristalelor de seleniu hexavalent. Studiul paralel al conductibilităților electrice de echilibru ale monocristalelor și ale policristalelor de seleniu hexavalent a arătat că cele două tipuri de cristale manifestă o deosebire calitativă a variației conductibilității electrice în funcție de temperatură. În cazul policristalelor, curba variației conductibilității electrice în funcție de temperatură prezintă întotdeauna un minim, în timp ce în cazul monocristalelor ea este aproape exponențială. Aceste deosebiri, precum și cele observate în forma curbelor de relaxare pot fi explicate prin procesul de difuziune reversibilă a atomilor de oxigen aflați în interstițiile și între grăunții policristalelor.

Kozîrev, P. T., Neorgan. Materiali, **2**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 729–1 737.

Proprietățile semiconductoare ale mineralelor și estimarea activității lor de adsorbție chimică

Plaksin, I. N., Șafcev, R. S. și Cianturia, V. A., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **170**, nr. 4, oct. 1966, p. 890–892.

Sinteză simplă a metiltriclorgermaniului

Wieber, M., Frohning, C. D. și Schmidt, M., J. Organometal. Chem., **6**, nr. 4, oct. 1966, p. 427–428.

Purificarea azotatului de cesiu prin recristalizare zonară

Kirghințev, A. N., Avvakumov, E. G. și Vulih, A. I., J. Neorgan. Him., **11**, nr. 10, oct. 1966, p. 2 328–2 330.

Unele probleme relativ la mecanismul creșterii cristalelor tabulare de arseniură de indiu

Koppel, H. D., Neorgan. Materiali, **2**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 771–1 777.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Procesul conversiei amoniacului în condiții industriale. Conversia amoniacului la oxizi de azot în condiții industriale pe catalizator de platină-rodiu-paladiu depinde de conținutul de amoniac în amestecul amoniac-aer și trece de la 91,88 ± 0,18% la 9,53% vol. amoniac (la 743°C) la 95,30 ± 0,12% la 11,53% vol. (la 834°C). Conversia depinde, de asemenea, de încărcarea catalizatorului și de temperatura în plasa catalizatorului.

Karavaev, M. M., Iarkovaia, V. A. și Golius, L. M., Ukr. Him. J., **32**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 135–1 138.

Regenerarea la temperaturi joase a hidrogenului din gazele industriale. În numeroase procese din industria chimică și petrolieră se formează produse secundare gazoase bogate în hidrogen (de exemplu din gazele de spălare în industria amoniacului și din reformarea catalitică în rafinării). Folosind regenerarea hidrogenului la temperaturi joase, se poate efectua recircularea acestuia în alte procese, unde servește drept materie primă. Se dau schemele de principiu pentru regenerarea hidrogenului de la sinteza amoniacului și din rafinării.

Charlesworth, P. L. și Ruhemann, M., Chem. Prûmysl, **16/41**, nr. 10, oct. 1966, p. 601–603.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Un nou procedeu de amonizare continuă a acidului fosforic. S-a elaborat un procedeu continuu de amonizare cu amoniac a acidului fosforic de extracție într-o instalație-pilot, folosind o coloană fără umplutură, stropită în contracurent și prevăzută cu o reglare automată a *p*H-ului în limitele de la 3,9 până la 6,5. Coloana prezintă o mare productivitate pe unitatea de volum (300–400 kg $(NH_4)\,H_2PO_4$ m^3.h) și permite o reducere substanțială a pierderilor de amoniac comparativ cu alte aparate folosite în același scop. Datele obținute au stat la baza elaborării unui proiect de instalație industrială pentru amonizarea continuă a acidului fosforic în vederea obținerii fosfaților de amoniu cristalini, folosiți ca îngrășământ. Se dă schema instalației industriale.

Synowiec, J., Prezemysl Chem., **45**, nr. 10, oct. 1966, p. 547–550.

Cercetări asupra prelucrării termice a carnalitei. III. Cercetări la scară-pilot în vederea obținerii termofosfaților. Cercetări efectuate la scară-pilot într-un cuptor rotativ lung de 12 m, cu diametrul de 0,5 m, au arătat că un amestec de 100 părți gravimetrice de carnalită uscată, 28 părți concentrat de apatită de Kola și 12,5 părți nisip măcinat, se topește la 1 205°C. Din acest amestec, adus la temperatura de 1 250°C și răcit repede în apă, se obține un termofosfat de compoziția: 17% MgO, 22% P_2O_5 (aproape total solubil în soluție 2% acid citric) și 0,2 – 0,6% F.

Gryglik, E., Pletti, Z. și Schroeder, J., Przemysl Chem., **45**, nr. 10, oct. 1966, p. 551–552.

Asimilarea de către plante a azotului din soluri și a azotului din îngrășăminte. Printr-un mare număr de tabele și diagrame se ilustrează un bogat material statistic relativ la asimilarea azotului din soluri și a celui introdus cu îngrășăminte chimice în diferite tipuri de soluri și pentru diferite culturi.

Andreeva, E. A. și Șceglova, G. M., Agrohimiia, nr. 10, oct. 1966, p. 6–19.

Determinarea potențialului fosfatic în soluri

Siniaghina, M., G., Agrohimiia, nr. 10, oct. 1966, p. 28–38.

ELECTROCHIMIE

Reducerea electrochimică a hidrocarburilor aromatice în etilendiamină. Reducerea electrochimică a hidrocarburilor aromatice se poate efectua în soluții de etilendiamină cu adaos de clorură de litiu pe baza unui proces de

transfer electronic direct de la catod spre anod. Folosind drept electrolit o soluție de etilendiamină (0,3 m în clorură de litiu) și introducînd în spațiul catodic benzen, la o tensiune cuprinsă între −1,06 și 1,12 V, intensitate de 100 mA, timp de o oră, s-a obținut un randament de reducere de 64%, repartiția (în % molare) a produselor de reducere fiind: 17% C_6H_8, 70% C_6H_{10} și 13% C_6H_{12}. În aceste procese cationul de litiu are rolul de transportor de electroni.

Sternberg, H. W., Markby, E. E., Wender, I. și Mohilner, D. M., J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 060–1 0624.

Fluorurarea electrochimică a eterului di **(2-carboxietilic)**

Kazakov, V. I., Dzerjinskaia, R. A., Țimbalist, V. I și Șișkin, E. A., J. Obsc. Him., **36**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 807–1 811

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Considerații asupra pirometalurgiei cuprului. Se prezintă o scurtă trecere în revistă a procedeelor actuale folosite în pirometalurgia cuprului; pe baza bilanțului termic se pun în evidență diferențierile existente. Comparația bilanțului termic la cuptoarele cu flacără obișnuite, procedeul Outokumpu (cu aer preîncălzit) și procedeul Inco (cu oxigen), permite să se tragă concluzia că procedeul cu oxigen are perspective de aplicare în pirometalurgia cuprului.
Se dau schemele unor cuptoare moderne de topire.

Kuxmann, U., Erzmetall, **19**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 549–554.

Un nou procedeu pentru extracția zincului din silicați. Se descrie un procedeu de extracție a zincului din silicați cu ajutorul acidului sulfuric. Eliminarea acidului silicic coloidal rezultat se face prin coagulare cu sulfat de aluminiu. Procesele de purificare ulterioară permit recuperarea cuprului, a cadmiului, a nichelului și a cobaltului, care se găsesc în cantități mici.
Din soluția de sulfat de zinc, zincul se separă prin electroliză sub formă de plăci care se introduc într-un cuptor cu inducție, de unde se toarnă sub formă de lingouri.
Recuperarea zincului dintr-un minereu cu un conținut mediu de 35% zinc se face cu un randament de 92%.

Wes, P., Chem. Eng., **73**, nr. 21, oct. 1966, p. 182–184.

Purificarea gazelor reziduale de la procesul de reducere a zincului în retortele cuptoarelor de distilare a zincului. S-a efectuat purificarea gazelor reziduale provenite de la procesul de distilare a zincului în retorte, cu ajutorul unor filtre electrice experimentale (curent alternativ trifazic de 500 V prin transformator care ridică tensiunea la 50 kV) și cu ajutorul unui ciclon de construcție specială. Se dau schemele constructive ale celor două aparate, care s-au dovedit foarte eficace, randamentul de desprăfuire a filtrului fiind de 90%, iar a ciclonului de 82–96%.

Skrzys, R. și Sliva, A., Rudy Metale Niezelazne, **11**, nr. 10, oct. 1966, p. 519–522.

RADIOCHIMIE

Clorurarea propenei în fază solidă sub acțiunea radiațiilor ionizante. S-a studiat reacția de clorurare a polipropenei izotactice în fază solidă sub acțiunea radiațiilor γ și s-a stabilit randamentul radiochimic al reacției $G \approx 10^5$ atom Cl/100 eV. În prima etapă a reacției se clorurează în cea mai mare măsură faza amorfă a polimerului. Interpretarea datelor cinetice ale reacției a arătat că viteza de clorurare a fazei amorfe este proporțională cu presiunea clorului, cu concentrația polimerului și cu intensitatea iradierii într-un raport care variază cu intensitatea iradierii.

Djagațpanian, P. V., Kordev, B. M., Zetkin, V. I. și Filippov, M. T., Visomolekul. Soedin., **8**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 745–1 753.

Efecte izotopice în chimia organică și biochimie. Se prezintă efectele izotopice primare și secundare, cinetice, de echilibru și analitice. Ele sînt prezentate în detaliu în cazul reacțiilor E2 de tipul degradării Hoffmann. În cazul efectelor izotopice în biochimie, se discută mecanismele enzimatice, cu exemplificări speciale de efectele izotopice ale hidrogenului și carbonului.

Simon, H. și Palm, D., Angew. Chem., **78**, nr. 22, noiemb. 1966, p. 993–1 007.

Puterea de rezolvare a energiilor la detectoarele cu semiconductoare

Jungclaussen, H., Kernenergie, **9**, nr. 10, oct. 1966, p. 322–324.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacția cloroformului sau clorurii de metil cu criolită. A fost efectuată fluorurarea cloroformului cu criolită, cînd rezultă $CHFCl_2$ (F 21) și CHF_2Cl (F 22). S-a urmărit dependența formării freonilor de temperatură și timp de contact al amestecului de reacție. În condiții similare, clorura de metil nu reacționează cu cloroformul.

Sihiemann, G., Laubner, W., Cornils, B. și Warnecke, S., Allg. Prakt. Chem., **17**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 778–779.

Reacția Friedel-Crafts a aminoalcoolilor terțiari. Aminoalcoolii terțiari (dimetilaminoderivați ai unor pentanoli liniari și ramificați etc.) reacționează în prezența catalizatorilor Friedel-Crafts cu *o*-xilen, naftalină, veratrol, tiofen și benzo (*b*) tiofen pentru a da ω-arilalchilamina, cu randament pînă la 90%. În general se formează, în proporție de pînă la 95%, unul din izomeri. Se descriu 28 arilalchilamine și clorhidrații lor. Dimetilamino-2-metil-2-propanolul dă produse Friedel-Crafts cu toluen, clornaftaline și dimetilnaftaline, dar nu cu veratrol, tiofen, benzotiofen.

Cope, A. C. și Burrows, W. D., J. Org. Chem., **31**, nr. 10, oct. 1966, p. 3 093–3 098.

Factori sterici la alchilarea 3,5-dimetilfenolului. La alchilarea 3,5-dimetilfenolului în prezență de schimbători de ioni KY-2 sau SBS-2 (20% în greutate) la 140–150°C randamentele în cazul folosirii diverșilor agenți de alchilare sînt următoarele: diizobutenă 0%, trimerul propienei 8,7%, l-octenă 71,4%, octanol 57,0%; în condiții asemănătoare, fenolul se alchilează în proporție de 80–90%. Diferențele sînt atribuite unor *orto*-efecte rezultînd din interferența substituenților fenolului cu agenți de alchilare.

Dmitriev, S. A., Karavaev, N. M., Korenev, K. D. și Țvetkov, O. N., Dokl. Akad. Nuak SSSR, **170**, nr. 6, oct. 1966, d. 1 337–1 339.

Sinteza vinilcetonelor. Oxidarea alcoolilor alilici *R*—CH (OH) CH = CH_2 cu acid cromic în mediu bifazic eter-apă duce, cu randamente de 50–65%, la vinilcetone. Alcoolii se obțin relativ ușor prin reacția compușilor Grignard cu aldehida acrilică, cu excepția alcoolilor izopropil- și *tert*.-butilalilici sintetizați din bromură de vinilmagneziu și aldehidele izobutirică și trimetilacetică.

Vanstane, A. E. și Whitehurst, J. S., J. Chem. Soc., **C**, nr. 21, oct. 1966, p. 1 972–1 973.

Despre reacțiile dialchilaminotrialchilstanaților cu unii compuși nesaturați. Prin reacția dintre dialchilaminotrialchilstanați și cetene s-au sintetizat N,N-dialchilamidele acidului trialchilstanilacetic. Reacția dintre dimetilaminotrietilstanat cu acetat de izoprorenil a dus la obținerea trietilstanilacetonei. Au fost determinate principalele caracteristici fizico-chimice ale noilor compuși sintetizați.

Ponomarev, S. V., Lisina, Z. M. și Luțenko, I. F., J. Obsc. Him, **36**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 818–1 829.

Nucleotide adeninice. Ionizarea, formarea de complecși cu metale și conformația în soluție. Se face o trecere în revistă a metodelor folosite pentru determinarea constantelor de ionizare a nucleotidelor adeninice. De asemenea sînt studiate metodele ce permit determinarea constantelor de stabilitate și structura complecșilor acestor nucleotide cu metalele.

Phillips, R., Chem. Rev., **66**, nr. 5, oct. 1966, p. 501–529.

Progrese în chimia alenelor

Griesbaum, K., Angew. Chem., **78**, nr. 21, noiemb. 1966, p. 953–966.

PETROCHIMIE

Recuperarea n-parafinelor prin procedee de aduct cu uree. După o analiză comparativă a procedeelor de extracție a n-parafinelor prin aduct cu uree aplicate

se descrie în mod detaliat procedeul Edeleanu care foloseşte ureea sub forma unei soluţii concentrate.
Se arată avantajele procedeului, consumurile de materii prime şi utilităţi pe tona de produse finite, precum şi cheltuielile de exploatare la o instalaţie industrială cu o capacitate de producţie de 200 t/zi n-parafine.

Fritz, B., Europ. Chem. News, **10**, nr. 254, dec. 1966, p. 29–31.

Cracarea n-parafinelor. Se descrie obţinerea n-olefinelor prin cracarea n-parafinelor, în amestec cu vapori de apă la o temperatură de 500–600°C şi cu o durată de contact de 10 s.
Se indică consumurile specifice de materii prime şi utilităţi, cheltuielile de fabricaţie pe tona de olefine obţinută prin cracarea n-parafinelor, precum şi posibilităţile de utilizare a n-olefinelor rezultate la prepararea alchilsulfaţilor, a oxoproduselor sau a alchenilsulfaţilor rezultaţi prin reacţia directă a olefinelor cu trioxid de sulf.

Paulis, B., Europ. Chem. News, **10**, nr. 254, dec. 1966, p. 33–36.

Epurarea gazelor de piroliză prin aminare pentru îndepărtarea compuşilor acetilenici. În scopul obţinerii etilenei şi propenei în stare foarte pură gazele de piroliză conţinînd aproximativ 0 25% acetilenă au fost epurate cu ajutorul unui catalizator de clorură de zinc pe oxid de aluminiu. Epurarea s-a făcut la 350°C şi la presiune atmosferică în prezenţa a 10% amoniac raportat la greutatea gazelor de piroliză. În acest mod conţinutul de acetilenă în gazul de piroliză a fost redus pînă la 0,001% vol. Cantităţile de etilenă şi propenă în gazul de piroliză au rămas practic neschimbate.

Talisman, L. V., Stepanov, R. G. şi Ostankova, N. N., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 13–15.

Studiu comparativ al procedeelor de alchilare. Se descriu procedeele de alchilare a izobutanului cu olefine inferioare în prezenţa clorurii de aluminiu a acidului sulfuric şi a acidului fluorhidric analizîndu-se comparativ avantajele şi dezavantajele fiecăruia dintre procedee din punctul de vedere al condiţiilor de calitate impuse olefinelor şi din punctul de vedere al calităţii produselor rezultate prin alchilare.

Lyle, A. Chem. Eng., **73**, nr. 21, oct. 1966, p. 209–215.

Oxidarea izobutenei cu obţinerea metacroleinei. Macrostructura şi natura suportului catalizatorului au un rol important în procesul de oxidare. Catalizatorul preparat pe sticlă poroasă are cea mai potrivită macrostructură pentru procesul de oxidare incompletă a hidrocarburilor. Cercetarea relaţiei dintre conversie şi selectivitate faţă de temperatură, durata de contact şi proporţiile de reactivi au permis să se stabilească condiţiile optime ale procesului, şi anume temperatura 530°C, raportul izobutenă: aer: vapori de apă = 1 : 4,8 : 1, durata de contact 0,4 s. Rezultatele încercărilor au arătat că un catalizator bismut-molibdenic pe sticlă poroasă este adecvat pentru oxidarea amestecurilor de gaze cu concentraţie mare de izobutenă (raportul în volume izobutenă: oxigen = 1 : 1), ceea ce asigură o productivitate mare, adică circa 500 g/l.h. Acest catalizator are cea mai mare productivitate în comparaţie cu ceilalţi descrişi în literatură pentru oxidarea izobutenei în metacroleină.

Jiznevskii, V. M., Klincikovskii, A. I., Tolopko, D. K. şi Fedevici, E. V., J. Prikl. Him. **39**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 2 540–2 547.

Recuperarea gazelor lichefiabile de către carbonul activ. Deşi adsorbţia unei singure componente poate fi explicată în mod simplu, adsorbţia mai multor componente este atît de complexă încît numai o estimare empirică se dovedeşte a fi cea mai bună soluţie pentru a înţelege recuperarea hidrocarburilor din gazul natural.
Încercările au pus în evidenţă influenţele compoziţiei gazului, ale debitului de gaz, ale dimensiunii particulelor de cărbune, cît şi ale altor parametri. Sînt prezentate critic diverse scheme de proces, imaginîndu-se o nouă tehnică pentru mărirea eficacităţii de recuperare.

Enneking, J., Petrol Refiner, **45**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 089–1 092.

Obţinerea hidrocarburilor aromatice din fracţiunile de petrol lampant-motorină din ţiţeiurile sulfuroase

Eigenson, A. S., Kriciko, A. A., Kozik, B. L. ş.a., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 9–13.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Deshidratarea în fază de vapori a alcoolului rectificat folosind « Dryal ». Deşi distilarea azeotropă folosind ca agenţi de antrenare benzen, tricloretilenă, eter etilic etc. sau distilarea extractivă folosind glicerina ca mediu de extracţie sînt mijloace efective pentru deshidratarea alcoolului rectificat, există o cerinţă de alte tehnici care să fie mai ieftine.
Se propune un proces de deshidratare a alcoolului rectificat care foloseşte un pat de sulfat de calciu anhidru granulat, prin care trec vaporii de alcool. S-au studiat următorii parametri: mărimea particulelor de sulfat de calciu, timpul de contact, înălţimea patului, viteza de curgere, temperatura patului.

Mathur, B. C. şi Banerjee, P. K., Brit. Chem. Eng., **11**, nr. 11 noiemb. 1966, p. 1 388–1 389.

Progrese tehnologice în fabricarea ureei. În fabricarea ureei din amoniac şi bioxid de carbon, începută de circa 15 ani, se deosebesc două etape de evoluţie. În prima etapă, care a durat circa zece ani, s-au rezolvat probleme legate de coroziune şi s-a realizat o evoluţie tehnologică a instalaţiilor, cu o progresivă îmbunătăţire a calităţii şi cheltuielilor de producţie; în a doua etapă, care mai durează încă, s-a trecut la o mărire a dimensiunilor instalaţiilor şi la o reducere a consumurilor specifice, în special a aburului.
După ce se descrie obţinerea ureii din amoniac şi bioxid de carbon şi, în special, factorii care influenţează transformarea carbamatului de amoniu în uree (viteza de reacţie, temperatura, presiunea, compoziţia iniţială a amestecului), sînt discutate elementele care caracterizează tehnica şi economia procesului. Deosebită atenţie se acordă evoluţiei recirculării (a gazelor calde, a gazelor de la separarea selectivă, a soluţiei apoase şi a suspensiei), ca fiind operaţia cea mai importantă a procesului. În special sînt ilustrate condiţiile de funcţionare şi avantajele ciclului adoptat, precum şi perfecţionările studiate de « Montecatini ». În final sînt confruntate consumurile de materii prime şi specifice pentru ureea obţinută după diferite procedee.

Bellia, F., Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 180—1 188.

Fabricarea melaminei din uree la presiune atmosferică. S-a realizat un nou procedeu foarte simplu, care funcţionează continuu. Ureea este iniţial descompusă în acid cianic, prin injectare într-un strat fluidizat fierbinte. Amestecul de gaze format este trecut peste un catalizator; acidul cianic se converteşte în melamină care sublimează şi este separată de gazul de reacţie prin centrifugare, după ce, în prealabil, a fost puternic răcită cu apă.

Schmidt, A., Chem. Ing. Tech., **38**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 140—1 144.

Ciclohexanul şi derivaţii săi. Se descriu procedeul I.F.P. de obţinere a ciclohexanului prin hidrogenarea benzenului în fază lichidă şi procedeul D.S.M. prin hidrogenarea benzenului în fază de vapori. În continuare se analizează următoarele procedee industriale de valorificare a ciclohexanului: procedeele D.S.M. şi I.F.P. de oxidare a ciclohexanului la ciclohexanol şi ciclohexanonă, fabricarea acidului adipic, nitrarea ciclohexanului, fotonitrozarea ciclohexanului, obţinerea ciclohexilaminei, precum şi obţinerea fenolului dintr-un amestec de ciclohexanol – ciclohexanonă.

Boonstra, H. J. şi Zwietering, P., Chem. Ind. (London), nr. 49, dec. 1966, p. 2 039–2 049.

Metilenglutaronitrilul. Se descriu prepararea metilenglutaronitrilului prin dimerizarea catalitică a acrilonitrilului, proprietăţile fizice, chimice şi toxicitatea acestui produs, utilizarea lui ca monomer sau comonomer pentru prepararea de fibre sintetice, cauciucuri rezistente la uleiuri şi răşini.
Prin hidroliza parţială a metilenglutaronitrilului se obţine metilenglutarinida, utilizată la fabricarea răşinilor acrilice, iar prin hidroliză completă se obţine acidul metilenglutaric folosit la fabricarea de elastomeri.

Herault, E., Rev. Prod. Chim., **69**, nr. 1 351, noiemb. 1966, p. 599–605.

Reacţiile între acetilenă, oxid de carbon şi apă, catalizate de carbonili de cobalt. I. Reacţia dintre hidrocarburi acetilenice, oxid de carbon şi compuşi

conţinînd hidrogen activ, sub acţiunea catalitică a carbonililor de cobalt, poate duce la sinteza de acizi organici şi derivaţi ai lor. Studiindu-se reacţiile între acetilenă, oxid de carbon şi apă, la presiuni şi temperaturi ridicate, sub acţiunea catalitică a carbonililor de cobalt, s-a constatat că conversia totală a acetilenei atinge o valoare maximă în funcţie de presiune, selectivitatea procesului fiind însă independentă de presiunea totală şi dependentă numai de raporturile molare C_2H_2/CO, C_2H_2/H_2O şi CO_2 $(CO)_8/H_2O$. Această dependenţă a selectivităţii de presiunea totală este atribuită formării hidrocobalto-tetracarbonilului, $HCO(CO)_4$, din dicobalto-octacarbonil şi apă.

Natta, G. şi Albanesi, G., Chim. Ind. (Milano), **48**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 157–1 161.

Sinteza esterilor metilici şi etilici ai celulozei solubili în apă şi în hidroxizi alcalini. Studierea influenţei temperaturii, a mediului şi a structurii materialului celulozic utilizat asupra reacţiei cu diazoalcani a arătat că metil- şi etilcelulozele obţinute prin alchilarea cu diazoalcani sînt solubile în apă şi în hidroxizi alcalini dizolvaţi în apă.
S-a constatat că la alchilarea acetilcelulozei cu diazometan, grupele acetilice se scot complet şi se obţine metilceluloză cu un conţinut ridicat de alchil, în comparaţie cu alchilarea materialului celulozic însuşi. De asemenea s-a constatat că asupra vitezei de alchilare şi asupra gradului de substituire au o influenţă hotărîtoare capacitatea reactivă diferită a grupelor hidroxilice din macromolecula de celuloză şi starea materialului celulozic iniţial.

Parmale, M. Ia., Plisko, E. A. şi Danilov, S. N., J. Prikl. Him., **39**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 2 561–2 566.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Sinteza copolimerilor brom- şi iodmetilaţi ai stirenului cu divinilbenzenul. A fost pusă la punct o metodă de obţinere a copolimerilor brom- şi iodmetilaţi ai stirenului cu divinilbenzenul pe calea înlocuirii atomilor de clor în copolimerii clormetilaţi prin brom şi iod. S-a studiat influenţa concentraţiei reactanţilor, a temperaturii de lucru, a duratei procesului şi a mediului de sinteză asupra gradului de substituţie a clorului şi s-au stabilit condiţiile optime de lucru.

Korşak, V. V., Rogojin, S. V. şi Davankov, V. A., Vîsokomolekul. Soedin. **8**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 686–1 691.

Influenţa acetilenei asupra polimerizării în bloc a clorurii de vinil. În procesul de polimerizare în bloc a clorurii de vinil acetilena poate avea o acţiune atît de încetinitor cît şi de regulator. Rolul de încetinitor al acetilenei se manifestă numai la concentraţii mai mari de 10^3 p.p.m. Ordinul reacţiei de polimerizare faţă de iniţiator nu variază în prezenţa acetilenei, fiind de 0,5 în cazul monomerului pur. Energia totală de activare a polimerizării în prezenţa acetilenei este de 16 cal/mol. Constanta relativă de transport la temperatura de 35°C şi la o concentraţie de iniţiator de 0,3% gravimetrice este de $0{,}15 \pm 0{,}02$.

Machacek, Z. şi Cermak, F., Chem. Průmysl, **16/41**, nr. 10, oct. 1966, p. 604–607.

Polimeri şi copolimeri tiiranici. Recent a fost obţinută o nouă familie de polimeri: politioeterii, prin metode analoge acelora care permit prepararea polimerilor. Politioeterii obţinuţi au puncte de topire mai ridicate decît polieterii corespunzători, precum şi o solubilitate mai redusă. Cele mai studiate sînt polisulfurile de etilenă şi propilenă obţinute prin metode de polimerizare anionică. Agenţi speciali de iniţiere permit realizarea unei polimerizări stereospecifice a sulfurii de propenă.

Sigwalt, P., Chim. Ind. (Paris), **96**, nr. 4, oct. 1966, p. 909–916.

Structura polipropenei cristalizate la presiune

Kardos, J. L., Christiansen, A. W. şi Baer, E., J. Polymer Sci. A-2, **4**, nr. 5, oct. 1966, p. 777–788.

MEDICAMENTE

Acidul pangamic (vitamina B_{15}) şi obţinerea acestuia. A fost realizată sinteza 6-O-dimetilglicil-1,2-O-izopropiliden-α-*D*-glucofuranozei şi a clorurilor 6-O- şi 3-O-trimetilamoniu-acetil-1,2,O-izopropiliden-α-*D*-glucofuranozei, care sînt derivaţi ai formei reduse a acidului pangamic. În modul acesta a fost realizată sinteza derivaţilor acidului pangamic (vitamina B_{15}). Se dau formulele structurale ale compuşilor sintetizaţi.

Iurkevici, A. M., Verenikina, S. G., Ceauser, E. G. şi Preobrajenski, N. A., J. Obsc. Him., **36**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 746–1 749.

***S*-Triazolopirimidine. IV. Sinteza cu agenţi terapeutici potenţiali.** Prin reacţia clorcianului cu 2-hidrazinopirimidine, în condiţii blînde, se obţin 3-amino-*s*-triazolo-[4,3-*a*]-pirimidine, care se izomerizează la 2-amino-*s*-triazolo-[2,3-*a*]-pirimidine. Substanţele prezintă interes ca agenţi bronhodilatatori sau intermediari pentru aceştia.

Bee, J. A. şi Rose, F. L., J. Chem. Soc., C, nr. 22, oct. 1966, p. 2 031–2 038.

Acizi nesaturaţi şi lactone macrociclice. XIX. Configuraţia absolută a methymycinei, neomethymycinei, picromycinei şi narbomycinei

Bergelson, L. D. şi Batrakov, S. G., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 982–1 989.

COLORANŢI

2-Nitro-4-acetil- şi 2-nitro-4-trifluoracetildifenilamine, coloranţi pentru fibra Lavsan. Se descriu sinteza şi proprietăţile unor 2-nitro-4-acetil- şi 2-nitro-4-trifluoracetildifenilamine *p*-substituite cu metil, clor, metoxi, etoxi, benziloxi- şi *m*-substituite cu metil. Substanţele care se prezintă sub formă de cristale colorate de la galben la roşu au interes potenţial drept coloranţi pentru fibre sintetice de tip poliesteric.

Şein, S. M., Krasnoselskaia, M. I., Golomb, L. M. şi Morozova, I. A., Ukr. Him. J., **32**, nr. 10, oct. 1966, p. 1 098–1 100.

Adsorbţia pigmenţilor pe produse textile

Wagner, E. F., Tenside, **3**, nr. 12, dec. 1966, p. 423–433.

COROZIUNE

Caracterul fisurilor în cazul coroziunii produse sub tensiune. În cazul tensiunilor în domeniul elasticităţii şi în absenţa deformărilor plastice, fisurile datorite coroziunii care se formează în oţelurile de mare rezistenţă aflate sub tensiune, în soluţii de acid sulfuric cu adaos de clorură de sodiu şi azotit de amoniu, de sodă caustică, cu adaos şi fără adaos de azotit de sodiu şi în condiţii atmosferice, au un caracter intercristalin. Caracterul fisurilor produse de coroziune este influenţat în mare măsură de existenţa unor deformări plastice. În cazul unui grad redus de deformare plastică, fisurile care se formează datorită coroziunii oţelului de mare rezistenţă aflat sub tensiune în soluţie de acid sulfuric cu adaos de clorură de sodiu au un caracter mixt. În cazul unui grad înalt de deformare plastică, fisurile au un caracter transcristalin.

Ajoghin, F. F., J. Prikl. Him., **39**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 2 515–2 520.

Corodarea zincului de vapori din răşini poliesterice. La reticularea răşinilor pe bază de poliesteri se degajă vapori corosivi, influenţaţi de sistemul folosit. La tratarea cu peroxizi, ordinul de mărime a corodării zincului este de 0,2–0,5 g/dm³ după 42 zile, echivalent cu 0,003–0,007 mm, limitînd folosirea acoperirilor protectoare cu zinc. Coroziunea este cauzată de formarea de substanţe volatile acide (în special acid formic) puse lent în libertate. La tratarea cu *bis*-azoizobutironitril sau radiaţii gama, viteza de coroziune este foarte joasă.

Cowthorne, R., Flavell, W. şi Ross, N. C., J. Appl. Chem., **16**, nr. 10, oct. 1966, p. 281–284.

Coroziunea materialelor prin metale lichide

Champeix, L., Energ. Nucl., **8**, nr. 7, noiemb. 1966, p. 471.

LACURI ŞI VOPSELE

Repartiţia fracţiunilor şi proprietăţile cîtorva răşini alchidice preparate în laborator la temperaturi diferite. S-a urmărit obţinerea, într-un timp de preparare scurt, a unei răşini alchidice care să conţină suficiente fracţiuni cu macromolecule mai mari, ţinînd seama că filmele de polimeri

au o bună rezistență la rupere și densitate cînd conțin o anumită fracțiune de macromolecule mari, ramificate, respectiv reticulate. Pentru aceasta s-au preparat trei rășini alchidice de același tip, la care s-a urmărit variația timpului de preparare funcție de temperatură, indice de aciditate, viscozitate, indice de iod, respectiv de hidroxil.
Cercetarea parametrilor tehnologiei și a curbelor de repartiție, integrală și diferențială, precum și proprietățile peliculogene ale celor trei rășini au arătat că asemenea rășini pot fi preparate într-un timp scurt dacă procesele sînt conduse în etape la 280, respectiv 240°C.

Ivan, J., Plaste Kautschuk, **13**, noiemb. 1966, p. 681–687.

Cercetări asupra mecanismului de formare de bule. La formarea bulelor trebuie să se facă o diferențiere între mecanismele de formare fără procese electrochimice și cele în care intervin asemenea procese.
Studiindu-se formarea de bule pe suporturi nemetalice, s-a constatat că, în majoritatea cazurilor, procesele osmotice constituie cauza formării bulelor. Totuși, s-a observat existența de bule la vopsele pigmentate peste concentrația critică, ceea ce nu se poate explica în acest mod. O asemenea formare de bule la vopsele pigmentate peste concentrația critică este accentuată atunci cînd sînt posibile și procedee electrochimice, ceea ce nu se poate explica numai prin fenomenul osmozei. Se crede că motivul ar fi o slăbire a adezivității vopselei de suport, cauzată de saponificarea vopselei la zona de aderență sau de solubilizarea suportului.

Kresse, P., Farbe Lack, **72**, nr. 12, dec. 1966, p. 1 179–1 190.

AGENȚI ACTIVI DE SUPRAFAȚĂ

Despre sulfonarea dodecilbenzenului cu amestecuri de trioxid de sulf — aer într-un reactor cu strat subțire. Se descrie sulfonarea dodecilbenzenului cu amestecuri de trioxid de sulf—aer într-un reactor cu strat subțire, al cărui sistem de agitare este prevăzut cu plăci de îngustare. O asemenea aparatură s-a dovedit adecvată pentru acele reacții gaz—lichid la care viteza de reacție este suficient de mare pentru ca reacția să se poată efectua într-un timp scurt. La un raport molar trioxid de sulf: dodecilbenzen de 1 : 1,10 și în condiții optime de lucru s-au realizat randamente în dodecilbenzensulfonat de 96–99%, conversia gazelor fiind aproape 100%.

Ujhidy, A., Baboș, B. și Faraday, L., Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 652–654.

Proprietățile coloidale și chimice ale substanțelor superficial-active neionice. S-au determinat activitatea superficială la limita de separație apă — aer (vapori) și suprafețele-limită care revin per moleculă de substanță în straturi saturate de absorbție pentru eterii poliglicolici ai alchilfenolilor, în funcție de lungimea catenei polioxietilice și de mărimea radicalului alchilic. S-au determinat, de asemenea, coeficienții de distribuție a eterilor poliglicolici ai alchilolefinelor pentru sistemele apă — *n*-heptan și apă — benzen.

Petrov, A. A. și Pozdnîșev, G. N., Kolloidn. J., **28**, nr. 6, noiemb.-dec. 1966, p. 858–865.

Instalațiile moderne pentru fabricarea detergenților sintetici. Se prezintă utilajele de bază folosite în fabricile de detergenți sintetici și se analizează problemele fundamentale legate de tehnologia detergenților. Se discută procesul de atomizare și problema transportului în uzină, prezentîndu-se condițiile necesare pentru funcționarea optimă a unei fabrici moderne de detergenți.

Zilske, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **92**, nr. 21, 1 oct. 1966, p. 738–747.

Utilizarea unor substanțe superficial-active moderne în fabricarea produselor cosmetice. În producția cosmeticelor capătă o importanță din ce în ce mai mare substanțele superficial-active sintetice tolerate de epidermă și ușor biodegradabile, printre care se numără produsele de condensare a acizilor grași și a acizilor grași albuminici, alcoolii oxietilați, semiesterii acidului sulfosuccinic, aminooxizii, esterii zaharozei și, în primul rînd, alchilolamidele acizilor grași. De asemenea se folosesc în scopuri cosmetice alchilbenzensulfonații, alcoolii sulfonați ș.a. atunci cînd sînt asociați cu alchilolamidele acizilor grași, bine tolerate de piele. Se dau rețetele unor produse cosmetice pe bază de substanțe superficial-active enumerate.

Andreas, F. și Franke, I., Tenside, **3**, nr. 12, dec. 1966, p. 419–423.

Acțiunea dezinfectantă a săpunurilor

Bergwein, K., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **92**, nr. 21, 1 oct. 1966, p. 736–737.

MATERIALE PLASTICE ȘI FIBRE SINTETICE

Determinarea microstructurii stoichiometrice a poliacrilonitrilului prin metoda rezonanței magnetice nucleare. Se descrie utilizarea spectrometriei de rezonanță magnetică nucleară pentru stabilirea structurii poliacrilonitrilului. Se urmăresc semnalele date de protonul din poziția α față de grupa CN și protonii grupării metilenice. Astfel, semnalele de rezonanță ale protonilor din β constau din două triplete întrepătrunse: tripletul ce apare la valori mai mari ale cîmpului este atribuit structurii sindiotactice a polimerului, iar cel corespunzător valorilor mai scăzute ale cîmpului, structurii izotactice. Semnalele de rezonanță ale protonului din α sînt complicate datorită cuplărilor spin-spin cu azotul din CN și protonii metilenici. Decuplarea protonilor din β a permis corelarea semnalelor protonilor din α cu tacticitatea polimerului.
Au fost analizate diferite probe polimerizate la temperaturi și în condiții diferite, găsindu-se în general o structură izotactică în proporție de aproximativ 60%.

Bargon, J., Hellwege, K. H., și Johnsen, U., Koll. Z. **213**, nr. 1–2, oct. 1966, p. 51–55.

Degradarea termică a poliacrilonitrilului în intervalul de temperatură 280–450°C

Monahan, A. R., J. Polymer Sci., A–1, nr. 10, oct. 1966, p. 2 391–2 400.

ELASTOMERI

Polimeri ciclici și de diene ciclizate. XII. Polimerizarea cationică a izoprenului. Polimerizarea izoprenului în *n*-heptan cu catalizatori acizi Lewis ($AlEtCl_2$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, H_2SO_4) are loc cu conversii foarte scăzute (5–28%) și duce la un cvasiechilibru. În hidrocarburi aromatice, conversiile sînt mult mai înalte, atingînd 94% la 0,30 mmoli $AlBr_3$ în toluen sau 0,12 mmoli $AlBr_3$ în xilen. Viteza dispariției monomerului este de ordinul II față de concentrația monomerului și de ordinul aproximativ I, în raport cu concentrația catalizatorului. În hidrocarburi halogenate, vitezele de reacție sînt foarte înalte. În toate cazurile se obțin polimeri cu caracteristici de ciclopolidiene, cu maximum 20% structuri liniare (în special *trans*-1,4). Nesaturarea nu depășește 30%.

Gaylard, N. G., Matyska, B., Mach, K. și Vodehnal, J., J. Polymer Sci. A–1, **4**, nr. 10, oct. 1966, p. 2 493–2 511.

Polimerizarea dienelor conjugate la presiuni înalte. V. Polimerizarea anionică a izoprenului într-un dizolvant nepolar

Jenner, G., Bul. Soc. Chim. France, **10**, oct. 1966, p. 3 133–3 136.

Polimerizarea anionică a dienelor sub influența produselor de inserție a metalelor alcaline în grafit

Stein, C. și Gole, J., Bul. Soc. Chim. France, **10**, oct. 1966, p. 3 175–3 181.

CHIMIE ANALITICĂ

Spectrometria de masă în industrie. Spectrometrele de masă, uzual utilizate ca aparate de laborator, au fost adaptate pentru analiza continuă în instalații industriale. În acest scop aparatele sînt modificate pentru a răspunde următoarelor cerințe: *1*) posibilitatea de introducere continuă a probei de analizat; *2*) o gamă largă de măsură a concentrației componentelor din probă, precum și posibilitatea de a analiza cantități diferite de probă; *3*) etalonarea automată a aparatului; *4*) programarea automată a ciclurilor de analiză (se programează introducerea probei, domeniul de mase precum și sensibilitatea aparatului); *5*) mărimea de răspuns obținută să poată fi adaptată în scopuri diverse (înregistrare grafică, ca mărime de intrare într-un calculator sau într-un dispozitiv de comandă automată etc.).
Sînt descrise spectrometrele TH.N. 203 și TH. N. 205 adaptate în special la analiza gazelor.

Oudin, J., Energ. Nucl., **8**, nr. 7, noiemb. 1966, p. 465–470.

Determinarea cromatografică selectivă a compușilor oxigenați. A fost pusă la punct o metodă de dozare cromatografică selectivă a amestecurilor gazoase com-

plexe provenite din descompunerea polimerilor, care conţin hidrocarburi şi produsele oxidării acestora. Metoda se bazează pe absorbţia selectivă a compuşilor oxigenaţi într-o coloană cu trietanolamină, folosind ca gaz purtător argon. Durata analizei este de 30 min, iar în prezenţa hidrocarburilor aromatice — de 90 min.

Gorşunova, A. I., Gorşunov, O. L., Barkov, A. S. şi Suhorukov, O. A., Zavodsk. Lab., 32, nr. 10, oct. 1966, p. 1 206–1 207.

Analiza cromatografică a produselor anorganice pe hîrtie impregnată cu schimbători de ioni. Hîrtia ce conţine schimbători de ioni este mai eficace decît hîrtia cromatografică convenţională. Cînd se mai adaugă efectul unui agent de complexare la efectul fazei staţionare schimbătoare de ioni, atunci se obţin sisteme cromatografice cu selectivitate schimbată sau mai ridicată.

În lucrare se studiază un sistem de hîrtie cromatografică comercială cu conţinut de răşini polistirenice care a fost impregnată cu acid fenilbenzohidroxamic. Acest sistem a fost încercat pentru separarea a 26 de ioni care se găseau în amestecuri de 2–8 indivizi.

Sherma, J., Anal. Chim. Acta, 36, nr. 1, sept. 1966, p. 138–141.

Determinarea molibdenului în ape naturale, silicaţi şi produse biologice. Concentrarea molibdenului din apele naturale (inclusiv apa de mare) şi din soluţiile provenite din prelucrarea rocilor silicioase şi materialelor biologice mineralizate se face prin coprecipitare cu hidroxid de magneziu. Molibdenul este determinat fotometric cu ditiol, după dizolvarea precipitatului de oxid de magneziu în bioxid de sulf lichid.

În cazul în care se socoteşte necesar, molibdenul poate fi separat de elementele însoţitoare prin adsorbţie pe un cationit şi eluare cu apă oxigenată.

Chan, K. M. şi Riley, J. P., Anal. Chim. Acta, 36, nr. 2, oct. 1966, p. 220–229.

O nouă metodă de microdeterminare volumetrică a sulfului şi fluorului în substanţe organice dintr-o singură probă. A fost pusă la punct o metodă pentru determinarea simultană a sulfului şi fluorului din substanţe organice. O probă cîntărită se arde într-un balon cu oxigen, produsele arderii se absorb în apă, bioxidul de sulf se oxidează cu apă de brom şi ionii de sulfat se titrează cu perclorat de bariu în mediu de acetonă, folosind drept indicator toriu. Ionii de fluor se titrează apoi cu o soluţie de azotat de lantan tamponată cu hexametilentetraamină în prezenţă de hematoxilină. Eroarea determinărilor nu trece de $\pm$ 0,3%.

Horacek, J. şi Pechanec, V., Collection Czech. Chem. Commun., 31, nr. 11, noiemb. 1966, p. 4 268–4 272.

Determinarea complexometrică a platinei. A fost pusă la punct o metodă complexometrică de determinare a platinei tetravalente, precum şi a platinei în prezenţa paladiului, fără separare prealabilă. Determinarea se bazează pe formarea complexului platinei cu complexon III în soluţie clorhidrică în care platina se găsea sub forma ionului $[PtCl_6]^{2-}$, la $pH = 5-5{,}5$. Soluţia se titrează apoi cu o soluţie 0,02 *n* de acetat de zinc în prezenţă de indicator (oranj de xilenol) pînă la virarea coloraţiei galbene în roşie. Durata analizei este de 30 min.

Şahova, P. G., Zavodsk. Lab., 32, nr. 10, oct. 1966, p. 1 201–1 202.

Determinarea spectrometrică a cuprului, plumbului, fierului, manganului, nichelului şi calciului din oxid de zinc

Spitzer, H., Erzmetall, 19, nr. 11, noiemb. 1966, p. 567–569.

Determinarea potasiului cu ajutorul fotometrului cu flacără

Şupen, V. K., Agrohimiia, nr. 10, oct. 1966, p. 98–100.

O nouă metodă de analiză termodiferenţială cantitativă

Ozawa, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, nr. 10, oct. 1966, p. 2 071–2 085.

Determinarea cantităţilor mici de bioxid de carbon în apă

Zdenek, V. şi Skorepa, V., Chem. Listy, 60, nr. 10, oct. 1966, p. 1 391–1 399.

Informaţii economice

În S.U.A., utilizările propilenei sînt în continuă creştere. Pe baza unor estimări recente, în tabela de mai jos se indică, în mii t, consumurile de propilenă pentru consumatorii principali din anul 1965 şi previziunile de consum pentru anul 1970:

Consumator	1965	1970
Alcool izopropilic	660	700
Polimeri inferiori (C_9–C_{12})	340	390
Polipropilenă	175	470
Oxoalcooli (în afara heptenei)	185	225
Oxid de propilenă	225	380
Acrilonitril	200	550
Cumen	135	225
Glicerină	55	65
Izopren	50	75
Cauciuc etilen-propilenă	5	40
Epiclorhidrină	35	45
Acid acrilic	0	25

Din examinarea acestor dinamici, creşteri importante de consum apar la polipropilenă, acrilonitril, oxid de propilenă şi la alcooli oxo.

★

Deşi acidul azotic este mai scump decît acidul sulfuric, se consideră că procedeul de fabricare a acidului fosforic cu acid azotic este totuşi avantajos, deoarece şi azotatul de calciu rezultat ca subprodus poate fi valorificat ca îngrăşămînt.

Bazat pe acest procedeu se construieşte în prezent la Lovosita o fabrică de îngrăşăminte compuse NPK cu o capacitate de 20 000 t/an azot, 33 000 t/an fosfor şi 33 000 t/an potasiu.

În prezent în RSC se consumă 129 kg de îngrăşăminte fosforice pe hectar (component activ) şi este planificată creşterea consumului la 193 kg în 1970 şi la 240 kg în următorii 10 ani la o producţie de 440 000 t în 1980.

★

La 1 octombrie 1966 a fost semnat la Sofia un contract cu Societatea CIFAL pentru livrarea în R. P. Bulgaria a unei uzine cu o capacitate de 1 mil. buc./an anvelope pentru turisme.

Uzina va fi instalată la Vidin.

★

Pentru prima dată în India, la Bombay, se construieşte o uzină cu o capacitate de 11 000 t/an polibutadienă, care va fi utilizată în principal ca aditiv pentru lubrifianţi. Investiţiile sînt estimate la 624 000 lire.

★

Importul de aluminiu brut al R.F.G. a crescut de la 165 300 t în 1964 la 169 500 t în 1965. Principalele ţări furnizoare au fost:

Ţările furnizoare	1964		1965	
	t	%	t	%
S.U.A.	36 500	22,1	40 400	23,8
Norvegia	46 000	27,9	38 200	22,5
Austria	26 500	16,0	25 000	14,7
Canada	31 600	19,1	22 800	13,5
Italia	8 200	5,0	17 400	10,3
Franţa	5 700	3,4	17 400	10,3
Elveţia	6 300	3,8	4 800	2,8
Suedia	1 400	0,8	1 100	0,7
Alte ţări	3 100	1,9	2 400	1,4

★

Pe piaţa S.U.A. apar în fiecare an cantităţi tot mai mari de produse industriale din U.R.S.S. şi alte ţări socialiste. În 1965 valoarea totală a mărfurilor industriale importate de S.U.A. din ţările socialiste a fost de 137,5 mil. dolari faţă de 98,5 mil. dolari în 1964 şi 81,5 mil. dolari în 1963. Importul de produse chimice a atins în 1965 valoarea de 4,6 mil. dolari faţă de 1964.

★

În R. P. Bulgaria producţia actuală de 250 000 t îngrăşăminte va creşte pînă în 1970 la 700 000 t. În acest scop se vor accelera lucrările pentru construirea Combinatului chimic din regiunea Wraza, care va produce 400 000 t/an amoniac, 600 000 t/an carbid şi 200 000 t/an amoniac în soluţie.

Prin intrarea în funcţiune a primei etape a unei fabrici de îngrăşăminte cu fosfor, producţia de superfosfat va creşte la 280 000 t/an P_2O_5 (1,1 mil. t producţie-marfă).

Producţia de acid sulfuric va creşte pînă în 1970 de la 319 000 t/an la 850 000 t, iar producţia de sodă calcinată de la 220 000 la 350 000 t, cea de sodă caustică de la 33 000 la 88 000 t.

La complexul petrochimic Burgas va intra în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de 15 000 t/an cauciuc butadienstirenic şi 5 000 t/an latex. O instalaţie nouă va produce 30 000 t/an fenol, iar alta 20 000 t/an benzen.

Un alt complex petrochimic va fi amplasat la Plevna, care va prelucra 1 mil. t ţiţei.

În sfîrşit în sectorul de fibre sintetice a început construirea unei fabrici de fibre poliamidice cu o capacitate de 14 000 t/an, din care 8 500 t vor fi utilizate pentru producţia de reţele cord.

★

R. F. S. Iugoslavia construieşte la Prestina un nou complex de îngrăşăminte cu o capacitate de 330 t amoniac/zi, 540 t acid azotic şi 830 t azotat de amoniu.

★

Producţia mondială de săruri de potasiu a atins în anul agricol 1964/1965 aproape 13,5 mil. t, iar consumul 12,9 mil. t. Cei mai importanţi producători au fost Europa de vest cu 4,5 mil. t (din care R.F.G. 2,4 mil. t) şi S.U.A. cu 2,9 mil. t. Producţia U.R.S.S. a atins 1,9 mil. t, iar cea a Canadei 1,4 mil. t.

Se prevede pentru 1971 un consum de K_2O de 18 mil. t şi o capacitate de 21 mil. t, faţă de 15 mil. t capacitate existentă în 1965. Această creştere a capacităţii se datoreşte Canadei, unde pentru anul 1971 s-a prevăzut o producţie de 7 mil. t. Ca urmare, Canada devine cel mai mare producător de săruri de potasiu, depăşind din acest punct de vedere Europa.

★

De curînd, în Irlanda de nord, a fost pusă în funcţiune o instalaţie, care utilizează un procedeu economic de fabricare a acetilenei, pornind de la petrol brut.

Instalaţia, prima în lume utilizînd acest procedeu, va produce 30 000 t acetilenă/an pentru prepararea unui cauciuc sintetic, neoprenul. Totodată uzina va produce 15 000 t etilenă/an care va servi la prepararea diclorurii de etilen, într-o uzină cu o capacitate anuală de 50 000 t. Aceasta va fi utilizată la fabricarea clorurii de vinil şi policlorurii de vinil.

Produsul are un mare avantaj, şi anume: nu necesită multă energie electrică, utilizînd gazele rezultate pentru încălzirea cuptorului de cracare.

★

Fabricile de coloranţi Bayer A. G. Leverkusen au prevăzut o mărire a capacităţii instalaţiei de oxid galben de fier cu 6 000 t/an şi cu 15 000 t/an a instalaţiei de oxid roşu de fier.

★

O nouă fabrică de oxid de molibden a început să producă la Europort, Rotterdam. Noua instalaţie are o capacitate anuală de 5 500 t.

★

Cea mai mare instalaţie de oxigen din Canada a intrat în funcţiune de curînd. Uzina va produce 275 000 t de oxigen pe an şi va costa 40 mil. dolari.

Oxigenul se utilizează de către International Nichel Co of Canada (INCO), la procedeul de topire a cuprului şi al nichelului. Se preconizează că utilizarea oxigenului va duce la o mărire a eficienţei şi la o creştere a producţiei.

Principalele părţi componente ale instalaţiei au fost prea mari pentru a fi transportate asamblate şi au fost montate pe şantier. Utilajul include 4 schimbătoare de căldură avînd un diametru de 33 m şi o lungime de 66 m fiecare.

★

La Halsingburg—Suedia a intrat în funcţiune o instalaţie de acid sulfuric care a costat 7 mil. dolari, cu o capacitate de 175 000 t/an. Instalaţia este cea mai mare construcţie cu o singură linie tehnologică folosind pirită ca materie primă.

★

La sfîrşitul anului 1967, la Hanovra urmează să fie pusă în funcţiune cea de-a 4-a uzină de negru de fum din R.F.G. avînd o capacitate de 25 mii t/an. Noua uzină va prelucra produsele furnizate de rafinăria din Prenssay după procedeul Phillips.

Consumul de negru de fum din R.F.G. este în prezent de 130 000 t/an.

★

În R. P. Chineză s-a pus la punct o nouă metodă pentru obţinerea acidului sulfuric de calitate superioară din gazele reziduale rezultate la furnalele metalurgice.

Se poate utiliza un amestec de gaze de la reactoare cu pat fluidizat şi de la cuptoarele rotative sau gaze rezultate numai de la cuptoarele rotative; în al doilea caz, conţinutul în bioxid de sulf este mai scăzut, conţinutul în praf este mai ridicat, iar alimentarea cu gaze reziduale se face intermitent.

★

La 30 iunie 1966 capacitatea mondială a producţiei de amoniac a atins 29,7 mil. t, ceea ce corespunde unei creşteri de 5,05 mil. t.

★

La Arecibo — Porto Rico — funcţionează din 1965/1966 o fabrică producătoare de anhidridă ftalică. În această instalaţie se lucrează cu *o*-xilol şi se livrează anual 22 500 t anhidridă ftalică destinată mai ales exportului.

Producţia redusă de anhidridă ftalică a dus la necesitatea dublării capacităţii instalaţiei din Arecibo. Instalaţia cu capacitate mărită va fi realizată şi dată în exploatare în prima jumătate a anului 1968.

★

Deoarece în Japonia se trece la un nou procedeu fotochimic de obţinere a caprolactamei, se studiază în prezent o nouă utilizare a 15 000 t fenol/an, şi anume fabricarea unui adeziv pentru placaje. Cercetările în laboratoare sînt în curs.

★

În R. P. Polonă a apărut de curînd un nou produs denumit « Promazin », care are un efect asemănător « Fenactilului ». Medicamentul se recomandă în special alcoolicilor, precum şi în cazul tulburărilor psihice, mai ales cînd sînt însoţite de maladii ale ficatului sau ale rinichilor, fiind mai puţin toxic decît alte medicamente din această grupă.

Un alt medicament utilizat pînă acum numai în circuit închis (spitale) a fost pus la dispoziţia publicului, recomandat în cazul tulburărilor psihice ale conştiinţei. Pentru bolnavii de cord, Azetyldigitoxina corespunde medicamentului elveţian Azylanid.

★

O nouă instalaţie pentru fabricarea oxigenului a fost pusă în funcţiune în R.F.G. Instalaţia, care este cea mai mare din R.F.G., are o producţie de 520 t/an.

★

În Olanda s-au produs 91 800 t azot pur, care a fost utilizat în special pentru producerea îngrăşămintelor în trimestrul III al anului 1966. Producţia de materiale plastice în timpul aceleiaşi perioade s-a ridicat la 46 230 t.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA 1883

INDUSTRIA GERMANIEI DE VEST PRODUCE

Garnituri împletite pentru presetupe

Domeniile de întrebuințare a garniturilor împletite de calitate superioară sînt nelimitate. Acest lucru este valabil și pentru construcția de pompe, deși în acest domeniu și-au găsit o largă întrebuințare garniturile inelare de ghidaj mecanic.

În construcția de armături, garnitura împletită pentru presetupă este de neînlocuit. În construcția de pompe, garnitura împletită are față de garnitura inelară de ghidaj mecanic avantajul că este mai puțin sensibilă la defecte și că poate fi folosită în contact cu medii murdare.

Îmbunătățiri în producția garniturilor împletite au prelungit durata de exploatare a acestora. În timp ce în trecut puteau fi livrate garnituri pentru presetupe numai cu o împletitură tubulară sau în formă de șnur, firma Merkel din Hamburg execută garniturile pentru presetupe aproape exclusiv sub forma așanumitei împletituri « Diaplex ». La această împletitură, fiecare liță trece diagonal prin garnitură și este înnodată cu celelalte fire ale împletiturii. Aceasta garantează o flexibilitate mai bună a garniturii, ea are o suprafață mai densă și prin aceasta se asigură o etanșare mai bună și o durată de serviciu mult prelungită.

Prin noi combinații de materiale pe bază de PTFE și de grafit s-au realizat și alte îmbunătățiri.

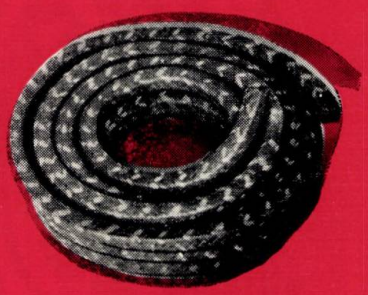
Firma Merkel Hamburg dispune de un însemnat sortiment de garnituri împletite pentru presetupe. Ea livrează garnituri pentru pompe centrifugale, agitatoare, centrifuge, pompe cu piston plonjor, armături etc. Garniturile pentru presetupe ale firmei Merkel, produse pe bază de azbest alb și albastru, ramie, nylon-66, mătase de teflon, fir de grafit și combinații ale acestora, au devenit pentru industriile: chimică, petrochimică, industria celulozei, hîrtiei și a zahărului din cadrul tuturor uzinelor importante din Europa o noțiune care prezintă garanție pentru calitatea superioară.

MERKEL

STOPFBUCHSEN-PACKUNGEN

für Kreisel- und Hubpumpen,
Rührwerke und Armaturen
in der chemischen Industrie

für besondere Ansprüche :
Geflechte aus PTFE-imprägnierten
Weiß- und Blauasbestgarnen,
Teflonseide und Kombinationen
aus diesen Werkstoffen.
DIAPLEX® geflochten
dadurch besonders verschleißfest



ASBEST- UND GUMMIWERKE MARTIN MERKEL K.G.

2102 Hamburg 93 (Wilhelmsburg) Postfach 280, Tel.: 0411/75 111, Telex: 02 11173, Telegr.: Merkelwerke Hamburg

nünchritzer silikone

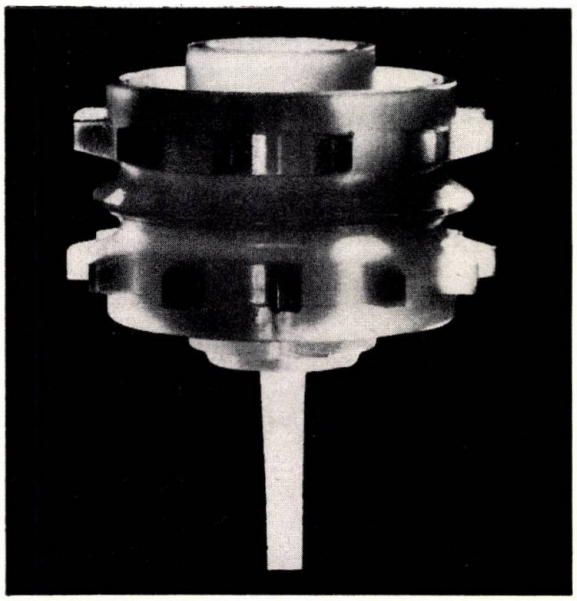
silikontrennmittel

VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ

8401 Nünchritz, Kreis Riesa
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Informații de export oferă:

PETROLEXPORT
BUKAREST
Bd. Gheorghe Gheorghiu-Dej 42



SUBSTANȚE SILICONICE DE SEPARARE

O GARANȚIE PENTRU SCOATEREA IREPROȘABILĂ A PIESELOR TURNATE DIN FORME

Pentru industria de prelucrare a materialelor plastice și cauciuc livrăm în special următoarele tipuri:

Uleiuri siliconice NMI
denumirea anterioară uleiuri siliconice MO)

Emulsie de ulei siliconic NE5
(denumirea anterioară MOE 60/T)

Soluție de ulei siliconic NM 50
(denumirea anterioară OEL 6014)

Spray siliconic
(denumirea anterioară Spray siliconic 200/T)

Unsori siliconice NP 13
(denumirea anterioară F 4203 F)

Substanțele noastre de separare și scoatere a pieselor din forme prezintă caracteristici și avantaje deosebite

Printr-o singură aplicare se asigură mai multe scoateri) din forme

Și în cazul unor suprafețe cu profile complicate se asigură acoperirea cu un strat de ulei

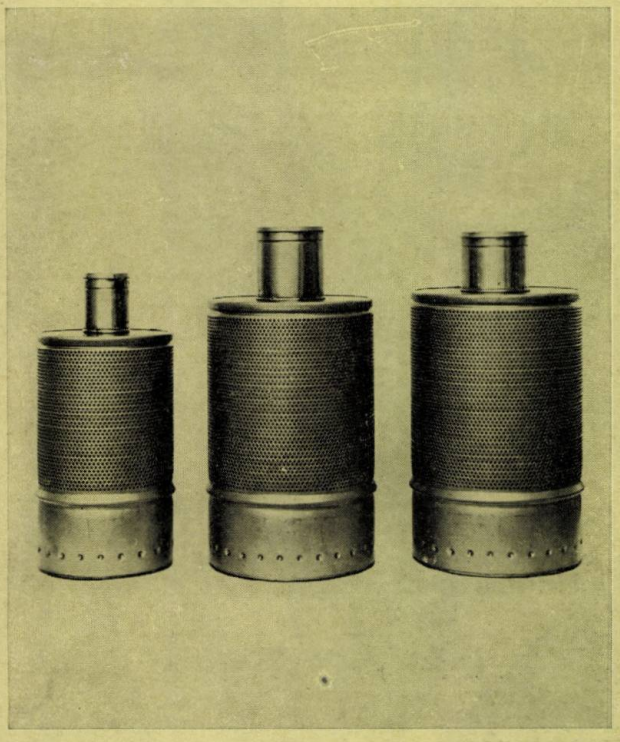
Piesele turnate se desprind cu ușurință din formă Forma de presat rămîne intactă și curată

**SE LUCREAZĂ RAȚIONAL,
PROCESUL TEHNOLOGIC ESTE ÎMBUNĂTĂȚIT
ȘI PRODUCȚIA CREȘTE!**

FELICE SCHIAVETII SI FII S.P.A.

Anul fondării 1861 — Capital 500 000 000 lire
Telefon Serravalle Scrivia 65481 — STAZZANO (Alexandria) Italia

„TABLE PERFORATE" pentru site vibratoare și aparataj de filtrare. Cel mai mare sortiment din Europa — în permanență prezent în magazine — din fier, alamă, oțel inoxidabil și aluminiu, la dimensiunea 2000 x 1000, grosime 0,5 la 10 mm, cu găuri rotunde de ø 0,5 la 100 mm — de asemenea cu găuri rectangulare, conice și cu perforări cu desen fantezist.
PASARELE PORTMINA ELECTRICE din tablă perforată.
TABLE STRIATE pentru împrejmuiri și protecții industriale.
ÎMPREJMUIRI PREFABRICATE RPE din tablă striată,
ȚESĂTURI — PLASE filtrante din fir de oțel inoxidabil, monel, nichel, cupru, alamă etc. pînă la 400 ochiuri pe cm^2.



Centrala de achiziție a sectorului METALIMPORT, Bd. Gheorghe Gheorghiu-Dej nr. 42, București

ABONAȚI-VĂ LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

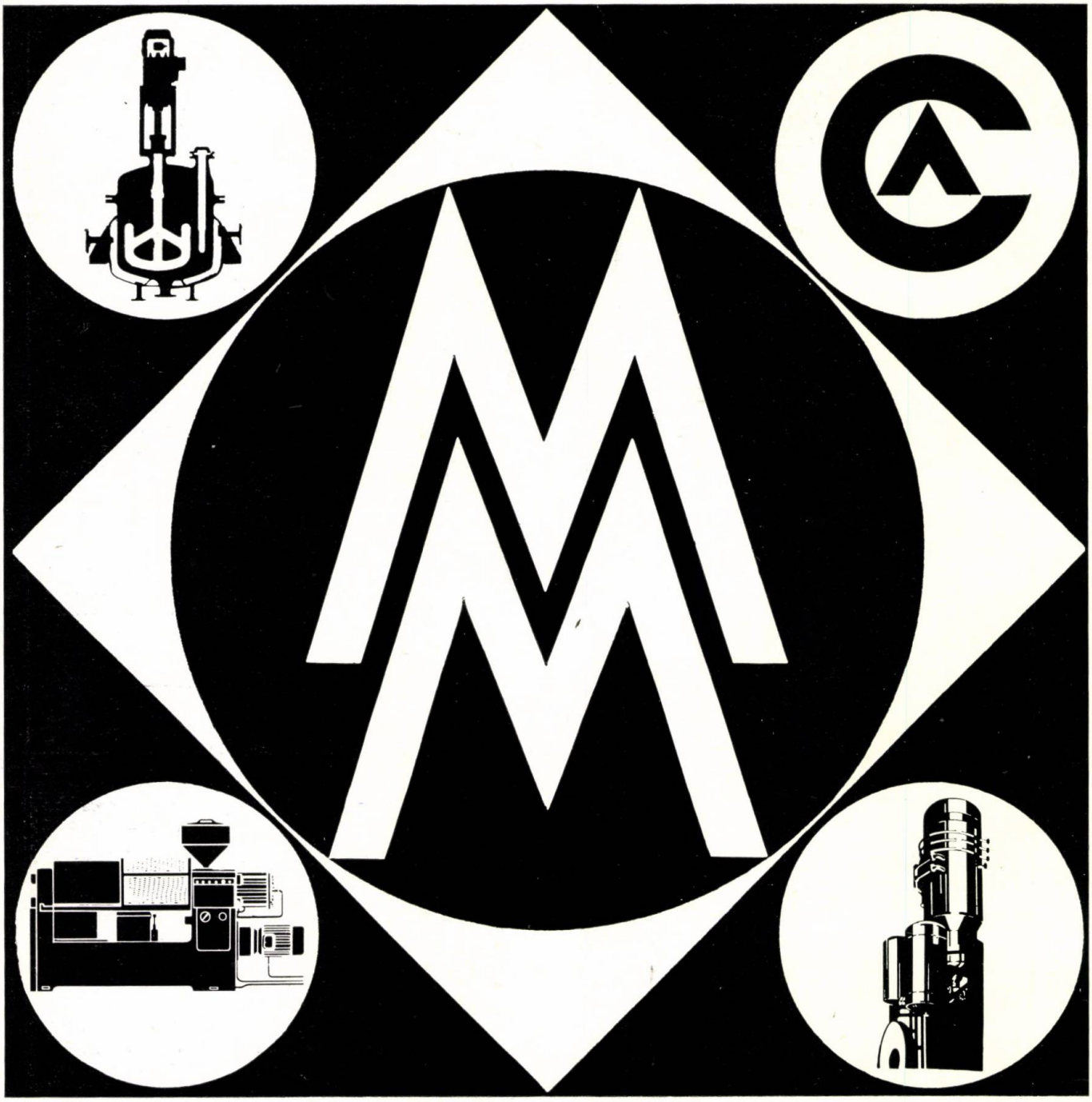
Editate de:

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE, CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE ȘI PETROLIERE, ÎN COLABORARE CU CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, București, bd. N. Bălcescu, nr. 16, Raionul 30 Decembrie, tel. 22.22.20 în contul de virament nr. 0136402-17, Filiala 30 Decembrie, Banca Națională a Republicii Socialiste România.

COSTUL UNUI ABONAMENT ANUAL PENTRU INSTITUȚII ESTE:

REVISTA DE CHIMIE	LEI 160 (apariție lunară)
CELULOZĂ ȘI HÎRTIE	LEI 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	LEI 150 (șase apariții)



Asistență tehnică. Proiectare. Livrare. Montaj. Punere în funcțiune. Deservirea beneficiarilor. Instalații complete. Procedee și utilaje pentru industria chimică și pentru prelucrarea materialelor plastice și elastice. Utilaje complete pentru fabricile de zahăr.

Oamenii noștri de știință, inginerii și consultanții tehnici vă așteaptă la Expoziția de primăvară din Leipzig de la 05.03—14.03.1967 la Expoziția tehnică, hala 1. Mașini pentru prelucrarea materialelor plastice și elastice găsiți la Expoziția tehnică, hala 17.

chemieanlagen-export-import GmbH

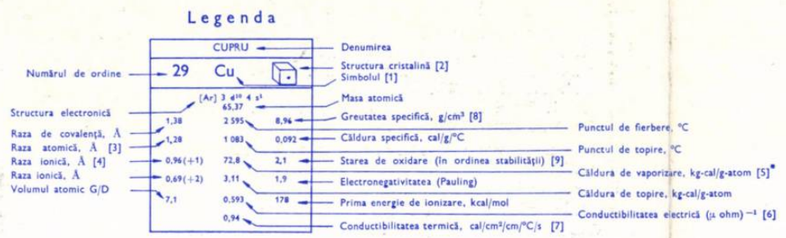
102 BERLIN, ROSENSTRASSE 15, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT 1883

U.S. SZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS CENTRUM 1963

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR CHIMICE CUPRINZÎND CARACTERISTICILE FUNDAMENTALE ALE ELEMENTELOR

Legenda



I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
HIDROGEN												BOR	CARBON	AZOT	OXIGEN	FLUOR	HELIU
1 H												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	2 He
s¹ 1,00797												s² 2 s² 2 p¹ 10,811	s² 2 s² 2 p² 12,01115	s² 2 s² 2 p³ 14,0067	s² 2 s² 2 p⁴ 15,9994	s² 2 s² 2 p⁵ 18,9984	s² 4,0026
0,37 −252,7 0,071												0,82 — 2,34	0,77 4 830 2,26	0,75 −195,8 0,81	0,73 −183 1,14	0,72 −188,2 1,11	0,93 −268,9 0,126
— −259,2 3,45												0,98 (2 030) 0,309	0,914 3 727 0,165	0,92 −210 0,247	— −218,8 0,218	— −219,6 0,18	— −269,7 1,25
2,08 (−1) 0,108 1												0,20 (+3) 75 3	2,60 (−4) 171,7* ±4,2	1,71 (−3) 0,666 ±3,5,4,3	1,40 (−2) 0,815 −2	1,36 (−1) 0,755 −1	— 0,020 2
— 0,014 2,1												— 5,3 2,0	0,15 (+4) — 2,5	0,11 (+5) 0,086 3,0	0,09 (+6) 0,053 3,5	0,07 (+7) 0,061 4,0	— 0,005 —
14,1 — 313												4,6 10^{-13} 191	5,3 0,0007 260	17,3 — 336	14,0 — 314	17,1 — 402	31,8 — 567
0,0004												—	0,057	0,00006	0,00006	—	0,0003
LITIU	BERILIU											ALUMINIU	SILICIU	FOSFOR	SULF	CLOR	NEON
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	10 Ne
s² 2 s¹ 6,939	s² 2 s² 9,0122											[Ne] 3 s² 3 p¹ 26,9815	[Ne] 3 s² 3 p² 28,086	[Ne] 3 s² 3 p³ 30,9738	[Ne] 3 s² 3 p⁴ 32,064	[Ne] 3 s² 3 p⁵ 35,453	s² 2 s² 2 p⁶ 20,183
1,34 1 330 0,53	0,90 2 770 1,85											1,18 2 450 2,70	1,11 2 680 2,33	1,06 280 1,82a	1,02 444,6 2,07	0,99 −34,7 1,56	1,31 −246 1,20
1,55 108,5 0,79	1,12 1 275 0,45											1,43 660 0,215	1,32 1 410 0,162	1,28 44,2a 0,177	1,27 119,0 0,175	— −101,0 0,116	— −248,6 —
0,60 (+1) 32,48 1	0,31 (+2) 73,9 2											0,50 (+3) 67,9 3	1,71 (−1) (+0,6) 4	2,12 (−3) 2,97 ±3,5,4	1,84 (−2) 3,01* 6,3,4(−2)	1,81 (−1) 2,44 ±1,4,5,6,7	— 0,431 —
— 0,72 1,5	— 2,8 1,5											— 2,55 1,5	0,41 (+4) 11,1 1,8	0,34 (+5) 0,15 2,1	0,29 (+6) 0,34 2,5	0,26 (+7) 0,77 3,0	— 0,080 —
13,1 0,108 124	5,0 0,25 285											10,0 0,382 138	12,1 0,10 188	17,0 10^{-17} 254	15,5 10^{-15} 239	18,7 — 300	16,8 — 497
0,17	0,38											0,50	— 0,20	—	0,0007	0,00002	0,0001
SODIU	MAGNEZIU											GALIU	GERMANIU	ARSEN	SELENIU	BROM	ARGON
11 Na	12 Mg											31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	18 Ar
[Ne] 3 s¹ 22,9898	[Ne] 3 s² 24,312											[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p¹ 69,72	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p² 72,59	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p³ 74,9216	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p⁴ 78,96	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p⁵ 79,904	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p⁶ 39,948
1,54 892 0,97	1,30 1 107 1,74											1,26 2 237 5,91	1,22 2 830 5,32	1,19 613 5,72	1,16 685 4,79	1,14 58 3,12	1,74 −185,8 1,40
1,90 97,8 0,295	1,60 650 0,35											1,41 29,8 0,079	1,37 937,4 0,073	1,39 817 0,082	1,40 217 0,084	— −7,2 0,070	— −189,4 0,125
0,95 (+1) 24,12 1	0,65 (+2) 32,557 2											1,48 (+1) — 3	2,22 (−3) 7,75* ±3,5	2,12 (−3) 2,97 ±3,5,4	1,98 (−2) 3,34 6,4 (−2)	1,95 (−1) 3,58 ±1,4,5,6	— 1,56 —
— 0,62 0,9	— 2,14 1,2											0,62 (+3) 1,34 1,6	0,93 (+2) 68 4	0,34 (+5) 0,15 2,1	0,42 (+6) 1,25 2,4	0,39 (+7) 1,26 2,8	— 0,281 —
23,7 0,218 119	14,0 0,224 176											11,8 0,058 138	0,53 (+4) 7,6 1,8	17,0 10^{-17} 254	16,5 0,08 225	23,5 10^{-16} 273	24,2 — 363
0,32	0,38											—	0,14	—	0,00001	—	0,00004
POTASIU	CALCIU	SCANDIU	TITAN	VANADIU	CROM	MANGAN	FIER	COBALT	NICHEL	CUPRU	ZINC	GALIU	GERMANIU	ARSEN	SELENIU	BROM	KRIPTON
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
[Ar] 4 s¹ 39,102	[Ar] 4 s² 40,08	[Ar] 3 d¹ 4 s² 44,956	[Ar] 3 d² 4 s² 47,90	[Ar] 3 d³ 4 s² 50,942	[Ar] 3 d⁵ 4 s¹ 51,996	[Ar] 3 d⁵ 4 s² 54,938	[Ar] 3 d⁶ 4 s² 55,847	[Ar] 3 d⁷ 4 s² 58,9332	[Ar] 3 d⁸ 4 s² 58,71	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s¹ 63,546	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 65,37	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p¹ 69,72	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p² 72,59	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p³ 74,9216	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p⁴ 78,96	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p⁵ 79,904	[Ar] 3 d¹⁰ 4 s² 4 p⁶ 83,80
1,96 760 0,86	1,74 1 440 1,55	1,44 2 730 3,0	1,36 3 260 4,51	— 3 450 6,1	— 2 665 7,19	— 2 150 7,43	— 3 000 7,86	— 2 900 8,9	— 2 730 8,9	1,38 2 595 8,96	1,31 905 7,14	1,26 2 237 5,91	1,22 2 830 5,32	1,19 613 5,72	1,16 685 4,79	1,14 58 3,12	1,89 −152 2,6
2,35 63,7 0,177	1,97 838 0,149	1,62 1 539 0,13	1,47 1 668 0,126	1,34 1 900 0,120	1,27 1 875 0,11	1,26 1 245 0,115	1,26 1 536 0,11	1,25 1 495 0,099	1,24 1 453 0,105	1,28 1 083 0,092	1,38 419,5 0,0915	1,41 29,8 0,079	1,37 937,4 0,073	1,39 817 0,082	1,40 217 0,084	— −7,2 0,070	— −157,3 —
1,33 (+1) 18,9 1	0,99 (+2) 36,74 2	0,81 (+3) 81 3	0,90 (+2) 106,5 4,3	0,74 (+3) 106 5,4,3,2	0,69 (+3) 72,97 6,3,2	0,80 (+2) 53,7 7,6,4,2,3	0,76 (+2) 84,6 2,3	0,78 (+2) 91,0 2,3	0,78 (+2) 91,0 2,3	0,96 (+1) 73,8 2,1	1,48 (+1) — 3	1,32 (+1) 53,7 3	0,93 (+2) 68 4	2,22 (−3) 7,75* ±3,5	1,98 (−2) 3,34 6,4 (−2)	1,95 (−1) 3,58 ±1,4,5	— 2,16 2,4,6
— 0,55 0,8	— 2,1 1,0	— 3,8 1,3	0,68 (+4) 3,7 1,5	0,59 (+5) 4,2 1,6	0,52 (+6) 3,3 1,6	0,46 (+7) 3,50 1,5	0,64 (+3) 3,67 1,8	0,63 (+3) 3,64 1,8	0,62 (+3) 4,21 1,8	0,69 (+2) 3,11 1,9	— 1,76 1,6	0,62 (+3) 1,34 1,6	0,53 (+4) 7,6 1,8	0,47 (+5) 6,62 2,0	0,42 (+6) 1,25 2,4	0,39 (+7) 1,26 2,8	— 0,39 —
45,3 0,143 100	29,9 0,218 141	15,0 0,015 151	10,6 0,024 158	8,35 0,04 156	7,23 0,078 156	7,39 0,054 171	7,1 0,10 182	6,7 0,16 181	6,6 0,16 181	7,1 0,593 178	9,2 0,167 216	11,8 0,058 138	13,6 0,022 187	13,1 0,029 231	16,5 0,08 225	23,5 10^{-16} 273	32,2 — 323
0,23	0,3	0,015	—	—	0,16	—	0,18	0,16	0,22	0,94	0,27	—	0,14	—	0,00001	—	0,00002
RUBIDIU	STRONȚIU	YTRIU	ZIRCONIU	NIOBIU	MOLIBDEN	TEHNEȚIU	RUTENIU	RODIU	PALADIU	ARGINT	CADMIU	INDIU	STANIU	ANTIMONIU	TELUR	IOD	XENON
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 J	54 Xe
[Kr] 5 s¹ 85,47	[Kr] 5 s² 87,62	[Kr] 4 d¹ 5 s² 88,905	[Kr] 4 d² 5 s² 91,22	[Kr] 4 d⁴ 5 s¹ 92,906	[Kr] 4 d⁵ 5 s¹ 95,94	[Kr] 4 d⁵ 5 s² (99)	[Kr] 4 d⁷ 5 s¹ 101,07	[Kr] 4 d⁸ 5 s¹ 102,905	[Kr] 4 d¹⁰ 5 s⁰ 106,4	[Kr] 4 d¹⁰ 5 s¹ 107,868	[Kr] 4 d¹⁰ 5 s² 112,40	[Kr] 4 d¹⁰ 5 s² 5 p¹ 114,82	[Kr] 4 d¹⁰ 5 s² 5 p² 118,69	[Kr] 4 d¹⁰ 5 s² 5 p³ 121,75	[Kr] 4 d¹⁰ 5 s² 5 p⁴ 127,60	[Kr] 4 d¹⁰ 5 s² 5 p⁵ 126,9044	[Kr] 4 d¹⁰ 5 s² 5 p⁶ 131,30
2911 688 1,53	1,98 1 380 2,6	1,62 2 927 4,47	1,48 3 580 6,49	— 3 300 8,4	— 5 560 10,2	— — 11,5	— 4 900 12,2	— 4 500 12,4	— 3 980 12,0	1,53 2 210 10,5	1,48 765 8,65	1,44 2 000 7,31	1,41 2 270 7,30	1,38 1 380 6,62	1,35 989,8 6,24	1,33 183 4,94	2,09 −108,0 3,06
2,48 38,9 0,080	2,15 768 0,176	1,80 1 509 0,071	1,60 1 852 0,066	1,46 2 415 0,065	1,39 2 610 0,061	1,36 2 200 —	1,34 2 500 0,057	— 1 966 0,059	1,37 1 552 0,058	1,44 960,8 0,056	1,54 320,9 0,055	1,66 156,2 0,057	1,62 231,9 0,054	1,59 630,5 0,049	1,60 449,5 0,047	— 113,7 0,052	— −111,9 —
1,48 (+1) 39,0 0,042	1,13 (+2) 33,8 2	0,93 (+3) 93 3	0,80 (+4) 120 4	0,70 (+5) — 5,3	0,68 (+4) 128 6,5,4,3,2	— 120 7	0,69 (+3) 148 2,3,4,6,8	0,86 (+2) 127 2,3,4	0,50 (+2) 90 2,4	1,26 (+1) 60,7 1	0,97 (+2) 23,9 2	1,32 (+1) 53,7 3	1,12 (+2) 73 4,2	2,45 (−3) 46,6 ±3,5	2,21 (−2) 51,9 6,4 (−2)	2,16 (−1) 5,2 ±1,4,5,7	— 3,02 2,4,6,8
0,71 (+4) 1,2 1,1	0,95 (+2) 1,40 1,1	0,89 (+3) 1,50 1,1	0,74 (+4) 4,0 1,4	— 6,4 1,6	0,62 (+6) 6,6 1,8	— 5,5 1,9	0,65 (+4) 6,1 2,2	— 5,2 2,2	— 4,0 2,2	— 2,70 1,9	— 0,146 207	0,81 (+3) 0,78 1,7	0,71 (+4) 1,72 1,8	2,62 (+5) 4,74 1,9	2,56 (+6) 4,28 2,1	2,50 (+7) 1,87 2,5	0,50 (+7) 10^{-13} 241
15,7 0,028 133	13,1 0,043 131	16,3 0,035 152	14,1 0,024 160	10,8 0,080 156	9,4 0,19 166	— — 167	8,3 0,10 173	8,3 0,21 —	8,9 0,093 192	10,3 0,616 175	13,1 0,22 207	15,7 0,111 133	16,3 0,088 169	18,4 0,026 199	20,5 10^{-4} 208	23,7 10^{-15} 241	42,9 0,001 280
																0,0001	
CESIU	BARIU	LANTAN	HAFNIU	TANTAL	WOLFRAM	RENIU	OSMIU	IRIDIU	PLATINĂ	AUR	MERCUR	TALIU	PLUMB	BISMUT	POLONIU	ASTATIN	RADON
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
[Xe] 6 s¹ 132,905	[Xe] 6 s² 137,34	[Xe] 5 d¹ 6 s² 138,91	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d² 6 s² 178,49	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d³ 6 s² 180,948	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d⁴ 6 s² 183,85	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d⁵ 6 s² 186,2	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d⁶ 6 s² 190,2	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d⁷ 6 s² 192,2	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d⁹ 6 s¹ 195,09	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d¹⁰ 6 s¹ 196,967	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d¹⁰ 6 s² 200,59	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d¹⁰ 6 s² 6 p¹ 204,37	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d¹⁰ 6 s² 6 p² 207,19	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d¹⁰ 6 s² 6 p³ 208,980	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d¹⁰ 6 s² 6 p⁴ (210)	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d¹⁰ 6 s² 6 p⁵ (210)	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d¹⁰ 6 s² 6 p⁶ (222)
2,25 690 1,90	1,98 1 640 3,5	1,69 3 470 6,17	— 5 400 13,1	— 5 425 16,6	— 5 930 19,3	— 5 900 21,0	— 5 500 22,6	— 5 300 22,5	— 4 530 21,4	1,50 2 970 19,3	1,49 357 13,6	1,48 1 457 11,85	1,47 1 725 11,4	1,46 1 560 9,8	— — (9,2)	— — —	2,14 (−61,8) —
2,67 28,7 0,052	2,22 714 0,068	1,87 920 0,045	1,58 2 222 0,035	1,46 2 996 0,036	1,39 3 410 0,032	1,37 3 180 0,033	1,35 2 700 0,031	1,38 2 454 0,031	1,38 1 769 0,032	1,44 1 063 0,031	1,57 −38,4 0,033	1,71 303 0,031	1,75 327,4 0,031	1,70 271,3 0,034	1,76 254 —	— (302) —	— (−71) —
1,69 (+1) 16,3 1	1,35 (+2) 35,7 2	1,15 (+3) 96 3	0,81 (+4) 155 4	0,73 (+5) 180* 5	0,64 (+4) 185 6,5,4,3,2	— 152 7,6,4,3,(−1)	0,67 (+4) 162 2,3,4,6,8	0,66 (+4) 152 2,3,4,6	0,52 (+2) 122 2,4	1,37 (+1) 81,8 3,1	1,10 (+2) 13,9 2,1	1,40 (+1) 38,8 3,1	1,20 (+2) 42,4 4,2	1,20 (+3) 42,7 3,5	— 29 4,2	— 8 —	— — 3,92
— 0,50 0,7	— 0,83 0,9	22,5 0,017 129	— 5,2 1,3	10,9 0,081 138	9,53 0,181 184	8,85 0,051 182	8,43 0,11 201	8,54 0,149 212	9,10 0,095 207	10,2 0,42 213	14,8 0,011 241	17,2 0,055 141	18,3 0,046 171	21,3 0,009 185	22,7 0,02 —	— — —	— — 0,69
70 0,053 90	— 0,016 120	0,033	13,6 0,031 127	— 0,13	0,40	0,17	0,14	0,14	0,17	0,71	0,02	0,093	0,031	0,02	—	—	— — —
FRANCIU	RADIU	ACTINIU															248
87 Fr	88 Ra	89 Ac**															
[Rn] 7 s¹ (223)	[Rn] 7 s² (226)	[Rn] 6 d¹ 7 s² (227)															
— — —	— — 5,0	— — —															
— (27) —	— 700 —	— 1 050 —															
1,76 (+1) — 1	1,40 (+2) 27,4 2	1,18 (+3) — 3															
— 2,4 0,7	— 2,4 1,1	— — —															
— — —	45 — —	— — —															

*

CERIU	PRASEODIM	NEODIM	PROMEȚIU	SAMARIU	EUROPIU	GADOLINIU	TERBIU	DISPROSIU	HOLMIU	ERBIU	TULIU	YTERBIU	LUTEȚIU
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
[Xe] 4 f¹ 5 d¹ 6 s² 140,12	[Xe] 4 f³ 5 d⁰ 6 s² 140,907	[Xe] 4 f⁴ 5 d⁰ 6 s² 144,24	[Xe] 4 f⁵ 5 d⁰ 6 s² (147)	[Xe] 4 f⁶ 5 d⁰ 6 s² 150,35	[Xe] 4 f⁷ 5 d⁰ 6 s² 151,96	[Xe] 4 f⁷ 5 d¹ 6 s² 157,25	[Xe] 4 f⁹ 5 d⁰ 6 s² 158,924	[Xe] 4 f¹⁰ 5 d⁰ 6 s² 162,50	[Xe] 4 f¹¹ 5 d⁰ 6 s² 164,930	[Xe] 4 f¹² 5 d⁰ 6 s² 167,26	[Xe] 4 f¹³ 5 d⁰ 6 s² 168,934	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d⁰ 6 s² 173,04	[Xe] 4 f¹⁴ 5 d¹ 6 s² 174,97
1,65 3 468 6,67	1,65 3 127 6,77	1,64 3 027 7,00	— — 7,00	1,66 1 900 7,54	1,85 1 439 5,26	1,61 3 000 7,89	1,59 2 800 8,27	1,59 2 600 8,54	1,58 2 600 8,80	1,57 2 900 9,05	1,56 1 727 9,33	1,70 1 427 6,98	1,56 3 327 9,84
1,81 795 0,042	1,82 935 0,048	1,82 1 024 0,045	— (1 027) —	2,04 826 0,039	2,04 826 0,039	1,79 1 312 0,071	1,77 1 356 0,044	1,77 1 407 0,041	1,76 1 461 0,039	1,75 1 497 0,040	1,74 1 545 0,038	1,92 824 0,035	1,74 1 652 0,037
1,11 (+3) 95 3,4	1,09 (+3) 79 3,4	1,08 (+3) 69 3	1,06 (+3) — 3	1,12 (+2) 72 3	1,12 (+2) 42 3,2	1,02 (+3) 72 3	1,00 (+3) 70 3,4	0,99 (+3) 67 3	0,97 (+3) 61 3	0,96 (+3) 67 3	0,95 (+3) 59 3,2	1,13 (+2) 38 3,2	0,93 (+3) 90 3
1,01 (+4) 1,2 1,1	0,92 (+4) 1,40 1,1	— 1,70 1,2	— — —	— 2,1 1,2	— 2,2 —	— 3,70 1,1	— 3,9 1,2	— 4,1 —	— 4,1 1,2	— 4,1 1,2	— 4,4 1,2	0,94 (+3) 1,8 1,1	— 4,6 1,2
21,0 0,013 159	20,8 0,015 133	20,6 0,013 145	— — 133	19,9 0,011 129	28,9 0,012 131	19,9 0,007 142	19,2 0,009 155	19,0 0,011 157	— 0,011 —	18,4 0,012 —	18,1 0,011 —	24,8 0,035 143	17,8 0,015 115
0,026	0,028	0,031	—	—	—	0,021	—	0,024	—	0,023	—	—	—

**

TORIU	PROTACTINIU	URANIU	NEPTUNIU	PLUTONIU	AMERICIU	CURIU	BERKELIU	CALIFORNIU	EINSTEINIU	FERMIU	MENDELEVIU	NOBELIU	LAWRENȚIU
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
[Rn] 6 d² 7 s² 232,038	[Rn] 5 f² 6 d¹ 7 s² (231)	[Rn] 5 f³ 6 d¹ 7 s² 238,03	[Rn] 5 f⁴ 6 d¹ 7 s² (237)	[Rn] 5 f⁶ 6 d⁰ 7 s² (242)	[Rn] 5 f⁷ 6 d⁰ 7 s² (243)	[Rn] 5 f⁷ 6 d¹ 7 s² (247)	[Rn] 5 f⁹ 6 d⁰ 7 s² (247)	[Rn] 5 f¹⁰ 6 d⁰ 7 s² (251)	— (254)	— (253)	— (256)	— (254)	— (257)
1,65 3 850 7,14	— — 15,4	1,42 3 818 19,07	— — 19,5	— 3 235 —	— — 11,7	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
— 1 750 0,034	— (1 230) —	— 1 132 0,028	— 637 —	— 640 —	— — 0,033	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
1,14 (+3) — 4	1,12 (+3) 130 5,4	1,11 (+3) 110 6,5,4,3	1,09 (+3) — 6,5,4,3	1,07 (+3) — 6,5,4,3	1,06 (+3) — 6,5,4,3	— — —	— — 3	— — 3	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
0,95 (+4) 4,6 1,3	0,91 (+4) — 1,5	0,89 (+4) 2,7 1,7	0,88 (+4) — —	0,86 (+4) — —	0,85 (+4) 0,007 —	— — —	— — 4,3	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
19,9 0,055 —	15,0 — —	12,5 0,034 —	21,1 — —	— — —	20,8 — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
		0,064											

OBSERVAȚII LA LEGENDĂ

[1] Simbol cu caracter liniar, de exemplu Tc element sintetic.

[2] Structura cristalină cubic cu fețe centrate; cubic cu volum centrat; tip diamant; cubic; hexagonal; romboedric; tetragonal; ortorombic; monoclinic.

[3] Razele atomice pentru număr de coordinație 12.

[4] Razele ionice pentru număr de coordinație 6.

[5] Căldurile de vaporizare la punctul de fierbere.

[6] Conductibilitățile electrice de la 0 la 20 °C.

[7] Conductibilitățile termice la temperatura camerei.

[8] Valorile greutăților specifice pentru elementele gazoase sînt date pentru lichide la punctul de fierbere.

[9] Treptele de oxidare pentru elementele din grupa VIII A (sau grupa 0) — gaze „nobile" — au trecut în tabel pe baza compușilor sintetizați cu certitudine pînă în prezent.

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1967

Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le va publica şi prin problemele care se vor discuta, realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice şi cercetării ştiinţifice prin hotărîrile Congresului al IX-lea al P.C.R.

Tematica Revistei de Chimie este profilată să cuprindă probleme care interesează producţia, cercetarea, proiectarea, protecţia muncii, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. **În cadrul problemelor de cercetare fundamentală** (teoretică şi experimentală) se va acorda prioritate publicării articolelor care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor fundamentale şi a operaţiilor de bază care privesc tehnologiile moderne sau care pot perfecţiona tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, îndeosebi a catalizei eterogene; bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor saturate, nesaturate şi aromatice (oxidarea hidrocarburilor, dehidrogenarea, cracarea şi piroliza, valorificarea, alchilarea, polimerizarea), a gazelor industriale, a elementelor rare şi disperse; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare preliminară a mineralelor şi a minereurilor sau de finisare a produselor fabricate (granulare, atomizare, decolorare, rafinarea metalelor neferoase); principii teoretice ale automatizării şi optimizării; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări fundamentale asupra analizei spectrale şi cromatografiei; criterii structurale şi chimice pentru aprecierea activităţii catalizatorilor solizi; teoria aductării şi a schimbului de ioni.

Se va acorda atenţie deosebită problemelor care se referă la intensificarea producţiei.

II. **În cadrul problemelor de tehnologie chimică şi proiectare**, revista va publica îndeosebi articole de cercetare originală sau de sinteză din literatura actuală, care vor trata problemele:

a) *Valorificarea superioară complexă a materiilor prime naturale şi industriale*, ca, de exemplu:

— valorificarea sărurilor de potasiu, minereurilor de sulf şi de mangan din zăcămintele indigene;

— valorificarea prafurilor volatile din industria metalelor neferoase; a cenuşilor de pirită; a gazelor reziduale, cu conţinut redus de bioxid de sulf; a acidului clorhidric rezidual de la clorurările organice; a fosfogipsului rezidual; a deşeurilor de la fabricările de sodă; a acidului paraclorbenzensulfonic;

— studii referitoare la valorificarea complexă şi economică a zăcămintelor de metale neferoase din Republica Socialistă România;

— valorificarea superioară a hidrocarburilor (procesele de prelucrare a hidrocarburilor şi în special procesele moderne pe baza cărora s-au construit sau se vor construi instalaţii industriale în ţara noastră sau sînt în curs de cercetare).

— tendinţe mondiale în dezvoltarea tehnologiilor din industria chimică.

b) *Tehnologii noi sau perfecţionate*, ca, de exemplu:

— tehnologii moderne în industria îngrăşămintelor azotoase şi complexe; a tripolifosfatului granulat, cît şi problema granulării îngrăşămintelor într-o singură fază de fabricare; probleme noi în tehnologia fabricării acidului sulfuric;

— probleme tehnologice referitoare la creşterea productivităţii în industria clorosodică;

— tehnologia fabricării aluminei şi a aluminiului din bauxite indigene;

— topirea în amestec a concentratelor plumboase şi zincoase în cuptor cu cuvă şi în suspensie şi a concentratelor cuproase;

— cercetări tehnologice în laborator sau pilot asupra chimizării hidrocarburilor; clorurarea metanului; amonoliza propenei; sinteze pe bază de oxid de etenă; hidroliza acrilonitrilului;

— procedee noi de fabricare a clorurii de vinil (în strat fluidizat); a insectofungicidelor; a biostimulatorilor şi în general a produselor chimice eficiente în sectorul agricol;

— tehnologia de fabricare a catalizatorilor solizi, noi tipuri de catalizatori de înaltă productivitate, cît şi procese catalitice importante;

— procedee şi tehnologii noi pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili.

c) O atenţie deosebită se va acorda articolelor care se referă la *probleme de proiectare, aparatură chimică, utilaje moderne de mare productivitate, automatizare*, ca, de exemplu:

— probleme actuale în proiectarea uzinelor de metalurgie neferoasă; aspecte ale legăturilor dintre proiectare şi cercetare, utilaje industriale moderne (site vibratoare, transportoare mecanice, turbocompresoare de înaltă tensiune, răcitoare de mare capacitate);

— automatizarea şi dirijarea proceselor de fabricare; optimul de echipare cu AMC a instalaţiilor chimice; automatizarea în industria sodei.

d) *Coroziune*

— cercetări şi mijloace referitoare la combaterea coroziunii în industria chimică în diferite medii; materiale de protecţie anticorosivă, inhibitori de coroziune.

e) În cadrul problemelor referitoare la *organizarea ştiinţifică a producţiei* revista va publica articole care se referă la măsuri tehnico-organizatorice concrete, la reducerea consumurilor specifice, introducerea utilajelor de mare intensitate, eficienţa economică a diverselor tehnologii;

— problema apelor reziduale şi a purificării apelor industriale va constitui de asemenea o preocupare a revistei.

f) Prezentarea cititorilor revistei a *combinatelor chimice noi*, cît şi a unor secţii noi va fi continuată şi în 1967, ca, de exemplu: combinatul de la Turnu Măgurele; instalaţia de fabricare a ureei; fabrica de pigmenţi; uzina de alcool metilic, secţii din cadrul Combinatului chimic — Craiova.

III. **Calitatea produselor şi lărgirea sortimentelor** va fi dezbătută în mai multe articole, ca, de exemplu:

— materia primă şi calitatea negrului de fum; plastifianţi şi calitatea materialelor plastice; noi standarde; metode analitice noi pentru aprecierea purităţii produselor; problema calităţii şi proprietăţilor de utilizare a coloranţilor; a produselor ajutătoare pentru industria textilă, pielărie, cauciuc; calitatea produselor de larg consum.

IV. **Problemele de protecţia muncii** sînt deosebit de importante, şi revista va acorda toată atenţia articolelor referitoare la purificarea atmosferei; la captarea pulberilor; eliminarea gazelor nocive; dispozitive şi metode de protecţie a sănătăţii muncitorilor.

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PREZENTAREA MANUSCRISELOR

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea, în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini bătute la maşină (fără figuri). Materialele pentru rubrica « Scurte comunicări » să nu depăşească trei pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1.1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.

1.2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.

1.3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.

1.4. *Textul lucrării.*

1.4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi limpede; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

1.4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

1.4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita consideraţiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

1.4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu şi concis posibil în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

1.4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

1.4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

1.4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară şi univocă şi să se conformeze cît mai exact cu putinţă regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice (de exemplu peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$; totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin bine cunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

1.4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi desemnate « figuri ». Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele « mai sus » sau « mai jos ». Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului şi numele autorului.

1.4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

1.4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

1.4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota după STAS-urile în vigoare.

1.5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

1.5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citită în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

1.5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

1.5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

1.6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

1.7. *Numele, adresa* şi *numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru « bun de tipar » vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de « bun de tipar ». Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 « Corecturi tipografice ». Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **REVISTA DE CHIMIE, str. Ion Ghica nr. 3, Bucureşti, Raionul T. Vladimirescu.**

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLYA

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

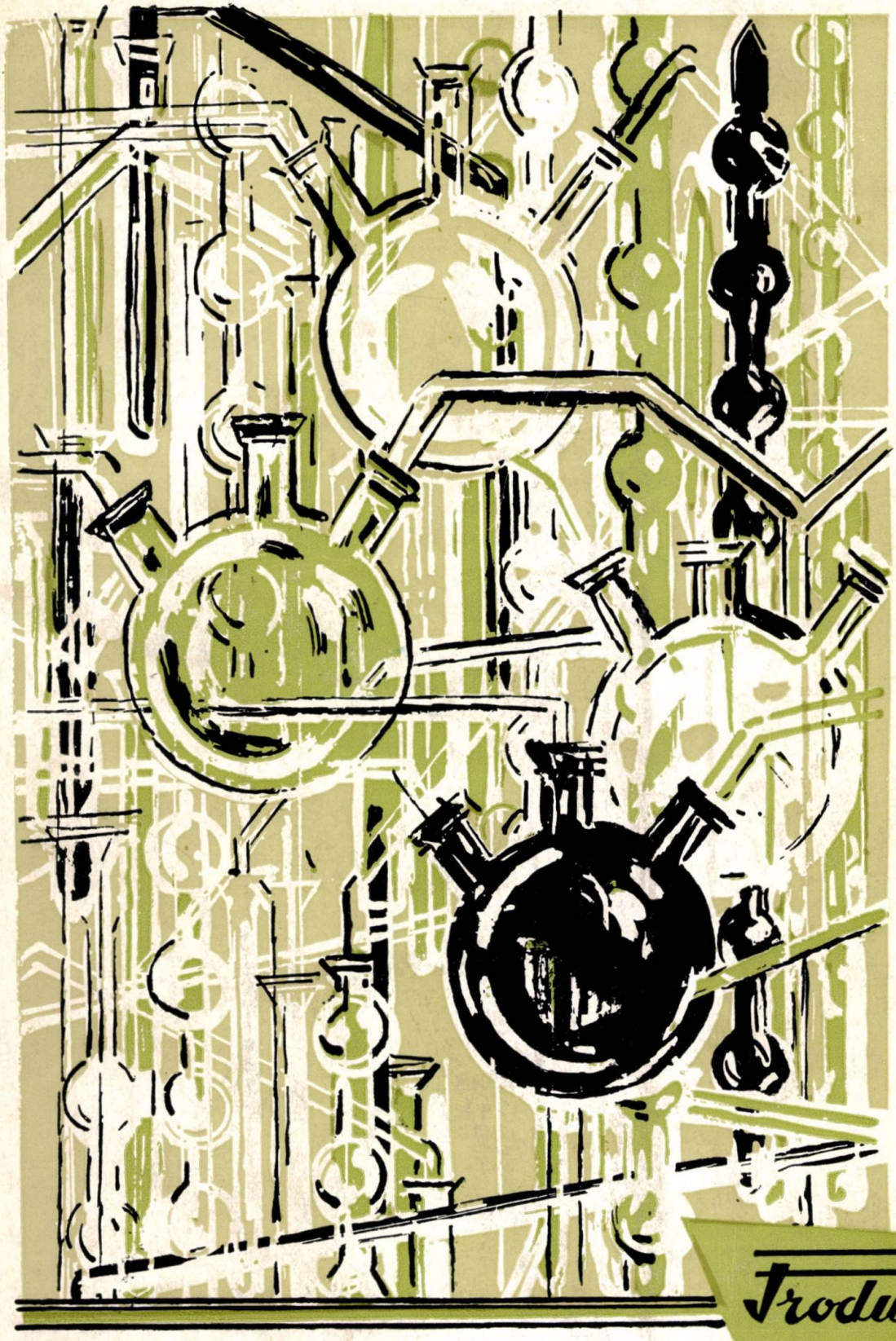
PIATRA NEAMȚ

Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM
AZOCHIM

1967 JUN 17



UZINA DE SUPERFOSFAȚ ȘI ACID SULFURIC NĂVODARI

Produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat pulbere
Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

Acid sulfuric
Acid sulfuric chimic pur
Fluosilicat de sodiu
Fluorură de sodiu
Acid fluosilicic 20%
Utilaj chimic

E 1446

REFERALVA

APRILIE 1967 4 Vol. 18 p. 193-256

BUCUREȘTI ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

COMBINATUL PETROCHIMIC
PLOIEȘTI

produce:

ANHIDRIDĂ FTALICĂ

de înaltă puritate pentru
plastifianți, lacuri, vopsele etc.

Exportator:

CHIMIMPORT

București, Bd. Republicii, 10
Tel. 16.06.36, Telex. 215
Căsuța poștală 525

E 1446

OBSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

P. BĂNĂŢEANU — Unele aspecte ale organizării ştiinţifice a producţiei şi a muncii în industria chimică

S. ŞERBAN şi I. TOMESCU — 193—196 — Acid cianhidric din metan, amoniac şi aer

N. HODOŞ — 197—202 — Combinatul petrochimic—Piteşti, important obiectiv al cincinalului 1966—1970

F. PANĂ şi L. ROMAN — 203—207 — Fabricarea gluconatului de sodiu prin oxidarea biochimică a glucozei

S. SOLACOLU şi P. BALTĂ — 208—212 — Efectele termice ale structurilor vitroase

A. KATHREIN — 213—216 — Aspecte economice în industria aluminiului

P. VÎGA — 217—222 — Noutăţi în tehnologia de fabricare a aluminei

FR. GOTHARD şi A. CERBU — 223—231 — Zeoliţii sintetici şi utilizările lor ca site moleculare

AL. LIVIU, A. MUSCĂ şi I. GOLDHAAR — 232—236 — Măsurarea nedistructivă prin retrodifuzia radiaţilor ß a grosimii stratului de aur sau argint depus pe alt metal

A. SAUCIUC, L. IONESCU şi M. ALBU-BUDĂI — 237—239 — Determinarea cantitativă a vitaminei B_{12} prin cromatografie pe hîrtie

E. LEVIN şi V. CIOROMELA — 240—241 — Dozarea fierului din soluţiile de monoetanolamină

PROTECŢIA MUNCII

Z. ALISTAR — 241—244 — Acţiunea toxică a amoniacului asupra organismului şi metodă rapidă de detecţie a lui din aer

SCURTE COMUNICĂRI

GR. POPA şi C. PĂTROIESCU — 244—245 — Asupra reacţiei dintre indiu (III) şi fenosafranină

D. SUCIU — 245—246 — Separarea aminoacizilor bazici cu o răşină carboxilică

DOCUMENTARE

246—254

INFORMAŢII ECONOMICE

255

CĂRŢI NOI

256

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe copertă reprezintă Uzina de alumină—Oradea

The cover picture represents the Oradea alumina works

Фото на первой обложке представляет глинозёмный завод вг. Орадя

Pour une agriculture moderne, pour obtenir des rècoltes abondantes utilisez:

ENGRAIS et PRODUITS ANTIPARASITAIRES

fabriqués en Roumanie

- azotate d'ammonium types min. 34,5% azote et min. 33% azote
- urée en granulés, min. 46% azote
- superphosphates 17—18% P_2O_5
- engrais composés, types 23.23.0 et 16.48.0
- HEXACLORAN (R) hexachlor—cyclohexane substance active pour formulations
- DETOXAN (R) dichloro—diphényl trichloréthane, substance active pour formulation
- CRIPTODIN (R) fongicide à base de sels de mercure
- MERCURAN (R) fongicide et insecticide contenant des sels de mercure et du hexachlorcyclohexane
- HORTITOX (R) huile horticole pour épandage pendant la periode de repos végétatif
- DIBUTOX (R) insecticide à base de 2,4 dinitro—ortho—secondaire—buthylphénol

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT

BUCAREST — ROUMANIE 10, Bd. Republicii Boîte postale: 525

Téléphone: 16.06.36; Télex: 184 et 185

Adresse télégraphique : CHIMIMPORT — Bucarest

Contents

P. BĂNĂȚEANU
Some aspects of the scientific organization of production and labour in the chemical industry

N. HODOȘ,
The Pitești Petrochemical Combine as an important target of the fiveyear plan 1966—1970 ..... 193—196

S. SERBAN and I. TOMESCU
Hydrocyanic acid from methane, ammonia and air ..... 197—202

F. PANĂ and L. ROMAN
The production of sodium gluconate by the biochemical oxidation of glucose 203—207

S. SOLACOLU and P. BALTĂ,
The thermic effects of vitreous structures 208—212

A. KATHREIN,
Some economic aspects in the aluminium industry ..... 213—216

P. VÎGA,
Some new developments in the alumina production technology ..... 217—222

FR. GOTHARC and A. CERBU
The synthetic zeolites and their uses as molecular sieves ..... 223—231

AL. LIVIU, A. MUSCĂ and I. GOLDHAAR
The non-destructive measurement by retro-diffusion of the β radiations of the thickness of the gold or silver layer on other metals ..... 232—236

A. SAUCIUC, L. IONESCU and M. ALBU-BUDĂI,
The quantitative determination of the B_{12} vitamin by the chromatography on paper 237—239

E. LEVIN and V. CIOROMELA,
The iron determination in the monoethanolamine solutions ..... 240—241

LABOUR PROTECTION

Z. ALISTAR,
Toxicological action of the ammonia on the human organism and a rapid method for its determination in the air 241—244

BRIEF REPORTS

GR. POPA and C. PĂTROIESCU,
Concerning the reaction between indium (III) and phenosafranine ..... 244—245

D. SUCIU,
The separation of basic aminoacide with a carboxilic resin ..... 245—246

DOCUMENTATION 246—254
ECONOMIC NEWS 255
NEW BOOKS 256

S. Şerban and I. Tomescu : **Hydrocyanic acid from methane, ammonia and air**

After enumerating the hydrocyanic acid obtention methods, the paper presents the researches concening the use of methane, ammonia and air as raw materials. The studies carried out in a pilot plant firstly refer to the catalytic reactor, its form and working principles.

Some considerations and stability studies of the hydrocyanic acid as related to the obtention process are also presented.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 197

D.C. 661.862.22: 669.712

F. Pană and L. Roman: **The production of sodium gluconate by biochemical oxidation of glucose**

After briefly reviewing the principal utilization fields of gluconic acid and its derivatives, as well as their preparation methods, the authors present the results obtained on pilot scale by the biochemical oxidation of thechnical glucose solutions in the presence of a stem of aspergillus niger.

The installation and the working way utilizing two variants of fermentation medium insemination, namely with sporulated cultures and mycelian inoculum are described, showing the advantages of the second variant for the industrial production of sodium gluconate.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 203

D.C. 661.733.43

S. Solacolu, P. Baltă: **The termic aspects of vitreous structures**

In view of the fact that a certain quantity of heat evolves during a glass crystallization, occurring in form of an exothermic effect in the differential thermic analysis it is to assume that a thermic effect at a certain temperature would correspond to each vitreous structure.

The present paper presents the results obtained by using the differential thermic analysis to study the glasses with compositions corresponding to some of the compounds existing in the furnace slags and some complex slags.

The possibility is emphasized of identifying the vitreous structures present in slags, by means o the differential thermic analysis, as well as the possibility of following the modifications associated with the modification of the composition or with the obtention conditions of furnace slags.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 208

D.C. 539.213: 536.656.085

P. Vîga: **New developments in alumina production technology**

A series of new technics elements are noticed. These elements represent problems interesting the technical collective of Alumina Plant Oradea from the viewpoint of their introdution.

The specific parameters of the working place, the possible technical improvements, as well as the technical processes, superior than the existant ones, are pointed out.

The article deals with the optimum technological process depending on the bauxite characteristics, with equipmnets and maintenance materials as well as with problems of technological phases such as: grinding, lyeing process, decomposition, white filtration evaporation and calcination of the finished product.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 217

D.C. 661.183.12.

Fr. Gothard and A. Cerbu: **The synthetic zeolites and their uses as molecular sieves**

The paper contains a brief presentation of the zeolites with molecular sieve properties. The structure, properties and main uses of the zeolites are reviewed, special stress being laid on the synthetic zeolites which have applications in different industrial fields.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 223

D.C. 661.183.6.

Содержание

П. БЭНЭЦЯНУ.
Ряд аспектов по научному организированю производства и работы в химической промышленности

Н., ХОДОШ
Нефтехимический комбинат в гор. Питешть-крупный объектив пятилетнего плана 1966—1970 гг. 193—196

С. ШЕРБАН и И. ТОМЕСКУ ,
Цианистая кислота из метана, аммиака и воздуха ..... 197—202

Ф. ПАНЭ и Л. РОМАН,
Производство глюконата натрия путем биохимического окисления глюкозы ..... 203—207

С. СОЛАКОЛУ и П. БАЛТЭ,
Термические эффекты стеклянных структур ..... 208—212

А. КАТРАЙН,
Экономические аспекты в алюминиевой промышленности.. 213—216

П. ВЫГА,
Новости в производстве глинозема ..... 217—222

Ф. ГОТАРД и А. ЧЕРБУ
Синтетические цеолиты и использование их в качества молекулярных саток ..... 223—231

АЛ. ЛИВИУ, А. МУСКЭ и И. ГОТАРД,
Недиструктивное измерение посредством ретродиффузии излучений β толщины слоя золота или серебра наложенного на другой металл ..... 232—236

А. САУЧУК, Л. ИОНЕСКУ и М. АЛБУБУДАЙ
Количественное определение витамина $Б_{12}$ по средством хроматографии на бумаге ..... 237—239

Е. ЛЕВИН и В. ЧОРОМЕЛА,
Дозирование железа из растворов моноэтаноамина ..... 240—241

ОХРАНА ТРУДА

З. АЛИСТАР,
Скоростный метод детектирования аммиака ..... 241—244

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ГР. ПОПА и К. ПЭТРОЙЕСКУ,
Относительно реакции между индием (III) феносафрамина 244—245

Д. СУЧУ,
Отделение основных аминокислот с карбоксиловой смолой 245—246

ДОКУМЕНТАЦИЯ 246—254

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 255

НОВЫЕ КНИГИ 256

С. Шербан и И. Томеску **Цианистая кислота из метана, аммиака и воздуха.**

После перечисления методов получения цианистой кислоты, в статье описываются исследования метода при котором в качестве сырья берется метан, аммиак и воздух. Испытания проводились на опытной установке и занимались в основном каталитическим реактором, формой и принципами его работы. Далее описываются соображения и изучения устойчивости цианистой кислоты в связи с процессом ее получения.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 197
Д.К. 661.862.22:669.712

Ф. Панэ и Л. Роман: **Производство глюконата натрия путем биохимического окисления глюкозы.**

После краткого обзора основных отраслей применения глюконовой кислоты и ее производных, а также и методов их приготовления, описываются результаты полученные в опытном масштабе по биохимическому окислению растворов технической глюкозы в присутствии отборного стебля aspergillus niger.

Описывается установка и способ работы при применении двух вариантов осеменения ферментационной среды: спористыми культурами и мицелярной прививкой, с указанием преимуществ второго варианта в виду промышленного производства глюконата натрия.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 203
Д.К. 661.733.43

С. Солаколу, П. Балтэ: **Термические эффекты стеклянных культур.**

Принимая во внимание, что при кристаллизации стекла выделяется количество тепла которое появляется в виде экзотермического эффекта при термическом дифференциальном анализе, можно предположить, что каждой стеклянной структуре соответствует термический эффект с определенной температурой. В настоящей работе излагаются результаты полученные по изучению стекла со составными соответствующими ряду компонентов находящихся в доменном шлаке и в ряде комплексных шлаках путем термических дифференциальных анализов. Отмечается возможность опознования стеклянных структур находящихся в шлаках при помощи дифференциального термического анализа а также и наблюдение за переменами которые происходят при изменении состава или условии получения доменного шлака.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 208
Д.К. 539.213:536.656.085

П. Выга: **Новое в технологии производства глинозема.**

Выявлятся ряд элементов новой техники, внедрение которых может заинтересовать технический коллектив глиноземного завод из г. Орадя. С этой целью указываются вкратце спехифические параметры для рабочих мест которые возможно улучшить с технической точки зрениа, а также и более усовершенствованные технические процессы чем те которые применяются.

В статье этот вопрос обсуждается как с заводской точки зрения, как например оптимальный технологический процесс в зависимости от характеристик боксита, оборудования технических материалнов. а также и с технологической точки зрения как: размол, выщелачание, разложение, фильтрование и кальцинация готовой продукции.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 217
Д.К. 661.183.12

Ф. Готард и А Черб : **Синтетические цеолиты и использование их в качесвте молекулярных сеток.**

Статья представляет краткое описание цеолитов со свойствами молекулерной сетки. Проводится обзор структуры, свойств и основных применений цеолитов в особенности для синтетических цеолитов которые имеют применения в различных промышленных отраслях.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 223
Д.К. 661.183.6

Inhalt

P. BĂNĂȚEANU,
Einige Aspekte der Wissenschaftlichen Organisierung der Produktion und Arbeit in der Chemieindustrie

N. HODOȘ,
Das petrochemische Kombinat von Pitești eine wichtige Zielsetzung des Fünfjahrplans 1966—1970..... 193—196

S.ȘERBAN und I. TOMESCU
Zyanwasserstoffsäure aus Methan, Ammoniak und Luft..... 197—202

F. PANĂ und L. ROMAN
Die Herstellung von Natrium glukonat durch biochemische Oxydation von Glukose 203—207

S. SOLACOLU und P. BALTĂ,
Die thermischen Aspekte der glasartigen Strukturen ..... 208—212

A. KATHREIN,
Ökonomische Aspekte in der Aluminiumindustrie ..... 213—216

P. VÎGA,
Neuigkeiten in der Technologie der Tonerdefabrikation ..... 217—222

FR. GOTHARD und A. CERBU,
Synthetische Zeolithe und deren Anwendung als Molekularsiebe ..... 223—231

AL. LIVIU, A. MUSCĂ und I. GOLDHAAR,
Nichtdestruktive Messung der Schichtdicke von Gold oder Silber auf anderen Metallen mit Hilfe der Rückstreuung von β-Strahlungen ..... 232—236

A. SAUCIUC, L. IONESCU und M. ALBU-BUDĂI,
Quantitative Bestimmung des Vitamins B_{12} durch Papierchromatographie .. 237—239

E. LEVIN und V. CIOROMELA,
Die Bestimmung von Eisen in den Monoäthanolaminlösungen ..... 240—241

ARBEITSSCHUT

Z. ALISTAR,
Toxische Wirkung des Ammoniaks auf dem menschlichen Organismus und Schnellverfahren zu dessen Bestimmung in der Luft. 241—244

KURZE MITTEILUNGEN

GR. POPA und C. PĂTROIESCU,
Über die Reaktion zwischen Indium (III) und Phenosafranin ..... 244—245

D. SUCIU,
Die Trennung der basischen Aminosäuren mit Hilfe eines Karboxylharzes 245—246

DOKUMENTATION 246—254
WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 255
NEUE BÜCHER 256

S. Șerban und I. Tomescu **Zyanwasserstoffsäure aus Methan, Ammoniak und Luft**

Nach Aufzählung der Herstellungsmethoden von Zyanwasserstoffsäure werden die Versuche hinsichtlich eines Verfahrens unter Verwendung von Methan, Ammoniak und Luft als Rohstoffe beschrieben. Die in einem Versuchsbetrieb durchgeführten Studien beziehen sich in erster Reihe auf den katalytischen Reaktor, auf seine Form und Arbeitsweise.
Weiterhin werden Betrachtungen und Studien der Stabilität von Zyanwasserstoffsäure im Zusammenhang mit dem Herstellungsverfahren dargelegt.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967 p. 197
D.K. 661.862.22 :669,712

F. Pană und R. Leonte: **Die Herstellung von Natriumglukonat durch biochemische Oxydation von Glukose**

Nach einer kurzen Aufzählung der wichtigsten Anwendungsgebiete von Glukonsäure und ihrer Derivaten sowie ihrer Herstellungsmethoden, werden die in dem Versuchsbetrieb durch biochemische Oxydation in Gegenwart eines gezüchteten Stammes von Aspergiliusniger erhaltenen Ergebnisse dargelegt. Es wird die Anlage beschrieben und die Arbeitsweise, welche zwei Varianten der Beimpfung des Gärungsmediums anwendet: mit Sporenkulturen und mit Myzel-Inokulation, und es werden die Vorteile der zweiten Variante für eine industrielle Produktion von Natriumglukonat aufgezeigt.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 203
D.K. 661.733.43.

S. Solacolu, P. Baltă: **Die thermischen Aspekte der glasartigen Strukturen**

Zieht man in Betracht, dass beim Kristallisieren der Gläser eine Wärmemenge frei wird, welche als exothermer Effekt in der thermischen Differentialanalyse erscheint, ist vorauszusetzen, dass jeder glasartigen Struktur bei einer gewissen Temperatur ein thermischer Effekt entspricht. In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse angeführt, welche bei Anwendung der thermischen Differentialanalyse zum Studium der Gläser mit einer Zusammensetzung, die einigen Verbindungen aus Hochofenschlacken und komplexen Schlacken entspricht, erhalten wurden. Es wird die Möglichkeit der Identifizierung glasartiger Strukturen in Schlacken mit Hilfe der thermischen Differentialanalyse hervorgehoben, sowie die Möglichkeit der Beobachtung der Veränderungen beim Wechseln der Zusammensetzung oder der Herstellungsbedingungen der Hochofenschlacken.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 208
D.K. 539.213: 536.656.085

P. Vîgă: **Neuigkeiten in der Herstellungstechnologie von Aluminiumoxyd**

Es werden einige technische Neuigkeiten angeführt, deren Einführung in die Praxis das technische Kollektiv der Aluminiumoxydwerke, Oradea, interessieren könnte. Zu diesem Zwecke werden kurzgefasst die spezifischen Parameter für den Arbeitsplatz angegeben, wo technische Verbesserungen sowie hochwertigere technische Verfahren eingeführt werden könnten.
Der Artikel behandelt das Problem in bezug auf den optimalen technologischen Prozess in Abhängigkeit von den Charakteristiken des Bauxits, der Ausrüstungen und der Werkstoffe für Wartung, als auch in bezug auf die technologischen Phasen wie: Mahlen, Laugen, Zersetzen, Filtrieren, Verdampfen und Kalzinieren des Endproduktes.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 217
D.K. 661.183.12.

Fr. Gothard und A. Cerbu: **Synthetische Zeolithe und deren Anwendung als Molekularsiebe**

Der Artikel gibt eine kurzgefasste Beschreibung der Zeolithe mit Molekularsieb-Eigenschaften. Es werden die Struktur, die Eigenschaften und die wichtigsten Anwendungen vor allem der synthetischen Zeolithe auf verschiedenen Industriegebieten angeführt.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 223
D.K. 661.183.6

Sommaire

P. BĂNĂȚEANU
Certains aspects de l'organisation scientifique de la production et du travail dans l'industrie chimique

N. HODOȘ,
Le Combinat pétrochimique de Pitești, un objectif important du plan quinquennal 1966—1970 ..... 193—196

S. SERBAN et I. TOMESCU
Acide cyanhydrique à partir du méthane, de l'ammoniac et de l'air .... 197—202

F. PANĂ et L. ROMAN
Fabrication du gluconate de sodium par oxydation biochimique du glucose 203—207

S. SOLACOLU et P. BALTĂ,
Effets thermiques des structures vitreuses 208—212

A. KATHREIN,
Aspects economiques de l'industrie de l'aluminium ..... 213—216

P. VÎGA,
Nouveautés dans la technologie de fabrication de l'alumine ..... 217—222

FR. GOTHARD et A. CERBU:
Zéolithes synthétiques et leurs emplois dans les tamis moléculaires ..... 223—231

AL. LIVIU, A. MUSCA et I. GOTHARD:
Mesurage non destructif, par rétrodiffusion des radiations β, de l'épaisseur de la couche d'or ou d'argent déposée sur un autre métal ..... 232—236

A. SAUCIUC, L. LONESCU
et M. ALBU-BUDĂI,
Dosage quantitatif de la vitamine B_{12} par chromatographie sur papier ....237—239

E. LEVIN et V. CIOROMELA,
Dosage du fer des solutions de monoéthanolamine ..... 240—241

SÉCURITÉ DU TRAVAIL

Z. ALISTAR,
L'action toxique de l'ammoniac sur l'organisme et méthode rapide de son détection dans l'air ..... 241—244

BRÈVES COMMUNICATIONS

GR. POPA et C. PATROIESCU,
Sur la réaction entre l'indium (III) et la phérosaframine. Séparation des acides aminés basiques par un régime carboxylique 244—245

D. SUCIU
La séparation de l'aminoacide basique à l'aide d'une résine carboxilique 245—246

DOCUMENTATION 246—254
INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 255
LIVRES NOUVEAUX 256

S. Şerban et I. Tomescu **Acide cyanhydrique à partir du méthane, de l'ammoniac et de l'air**

Après avoir énuméré les méthodes d'obtention de l'acide cynhydrique, on présente les recherches sur le procédé qui utilise comme matière première le méthane, l'ammoniac et l'air. Les études effectuées dans une installation pilote ont trait en premier lieu au réacteur catalytique, à sa forme et à ses principes de fonctionnement.

On fait ensuite des considérations et des études sur la stabilité de l'acide cyanhydrique en liaison avec le processus d'obtention.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 197
C.D. 661.862.22: 669.712

F. Pană et L. Roman: **Fabrication du gluconate de sodium par oxydation biochimique du glucose**

Après avoir rapidement passé en revue les principaux domaines d'utilisation de l'acide gluconyque et de ses dérivés, ainsi que leurs méthodes de préparation, on présente les résultats obtenus à l'échelle pilote par oxydation biochimique des solutions de glucose technique en présence d'une souche sélectionnée d'aspergillus niger.

On décrit l'installation et le mode opératoire en utilisant deux variantes d'ensemencement du milieu de fermentation: avec des cultures sporulées et avec inoculation micellaire et l'on montre les avantages de ces deux variantes dans la production industrielle de gluconate de sodium.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 203
C.D. 661.733.43

S. Solacolu, P. Baltă: **Aspects thermiques des structures vitreuses**

Si l'on considère que dans la cristallisation des verres il se dégage une quantité de chaleur, qui se manifeste sous la forme d'une effet exothermique à l'analyse thermique différentielle, il est à supposer qu'à chaque structure vitreuse correspond un effet thermique, à une certaine température. Dans le présent travail on expose les résultats obtenus en appliquant l'analyse thermique différentielle à l'étude des verres ayant des compositions correspondant à certains des composés existant dans les scories des hauts fourneaux et à des scories complexes. On met en évidence la possibilité d'identifier les structures vitreuses présentes dans les scories à l'aide de l'analyse thermique différentielle ainsi que la possibilité d'étudier les modifications qui se produisent lors du changement de la composition ou des conditions d'obtention des scories de hauts fourneaux.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967. p. 208
C.D. 539. 213: 536.656.085.

P. Vîgă: **Nouveautés dans la technologie de fabrication de l'alumine**

On signale une série d'éléments de technique nouvelle qui pourrait constituer des problèmes dont l'introduction constitue une des préoccupations du collectif technique de l'Usine d'alumine d'Oradea. Dans ce but, on indique brièvement des paramètres spécifiques du lieu de travail où l'on pourrait introduire des améliorations techniques ainsi que les procédés techniques supérieurs à ceux qui existent. L'article traite du problème tant au niveau de l'usine, comme serait le processus technologique optimum en fonction des caractéristiques de la bauxite, de l'outillage, du matériel d'entretien qu'au niveau de phases technologiques, tel que: broyage, vide en solution, décomposition, filtration, évaporation et calcination du produit fini.

Rev. Chim. 18. nr.4, 1967, p. 217
C.D. 661.183.12.

Fr. Gothard et A. Cerbu: **Zéolithes synthétiques et leurs emplois dans les tamis moléculaires**

L'article présente brièvetement les zéolithes à propriétés de tamis moléculaires. On passe en revue a structure, les propriétés et les principaux emplois des zéolithes en se référant surtout aux zéolithes synthétiques qui présentent des applications dans divers domaines industriels.

Rev. Chim. 18, nr. 4, 1967, p. 223
C.D. 661.183.6

P. Bănăţeanu

UNELE ASPECTE ALE ORGANIZĂRII ŞTIINŢIFICE A PRODUCŢIEI ŞI A MUNCII ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Revista de Chimie deschide un ciclu de articole, menite să constituie un schimb de experienţă şi informare între colectivele de specialişti care se preocupă de organizarea ştiinţifică a producţiei. Solicităm din partea cititorilor şi colaboratorilor noştri interesaţi în problemele organizării ştiinţifice a producţiei să ne transmită studii, articole şi informaţii care să ilustreze experienţa obţinută şi preocupările în această direcţie.

Realizarea unei creşteri continue a productivităţii muncii sociale, care asigură dinamismul economiei noastre naţionale, impune în mod obiectiv creşterea preocupării faţă de modul cum este organizat şi condus procesul de producţie şi de muncă în fiecare întreprindere industrială.

Această necesitate obiectivă, cerută de caracterul tot mai complex al activităţii din economie, este cu atît mai actuală pentru industria chimică, unde — alături de creşterea înaltă a nivelurilor cantitative de producţie — are loc o restructurare a bazelor de materii prime şi o diversificare accentuată a produselor chimice.

Grandiosul program de dezvoltare a ţării trasat de Congresul al IX-lea al P.C.R. implică realizarea unei maxime economii de muncă socială, în vederea creşterii eficienţei întregii activităţi economice, dezvoltarea şi diversificarea industriei chimice, atît pe ansamblul ramurii cît şi în cadrul fiecărei unităţi productive, nu se pot face în condiţii de eficienţă economică optimă decît printr-o organizare ştiinţifică a producţiei şi a muncii.

Organizarea ştiinţifică a producţiei şi a muncii presupune crearea tuturor condiţiilor tehnico-organizatorice care să ducă la creşterea economicităţii, productivităţii şi eficienţei întregii activităţi a întreprinderii.

Rezultă deci că o bună organizare a producţiei şi a muncii trebuie să ducă la realizarea unui înalt nivel cantitativ şi calitativ al producţiei în condiţiile unei eficienţe maxime.

Pe această linie, cu toate rezultatele pozitive obţinute în ultimii ani în dezvoltarea întreprinderilor, introducerea progresului tehnic, adîncirea specializării şi a diversificării producţiei şi ridicarea nivelului profesional al cadrelor, mai există încă serioase rămîneri în urmă în ceea ce priveşte folosirea intensivă şi extensivă a capacităţilor de producţie, raţionalizarea circulaţiei materiilor prime şi a materialelor, organizarea locurilor de muncă, folosirea raţională a forţei de muncă etc.

În unele unităţi nou construite, cum este cazul Combinatului de celuloză şi hîrtie — Călăraşi, Combinatului pentru fibre artificiale — Brăila etc. la secţiile sau instalaţiile cele mai moderne în raport cu tehnica mondială, nivelul productivităţii muncii este inferior faţă de unităţile similare din ţările avansate din punct de vedere industrial.

Pentru înlăturarea acestor neajunsuri este necesar ca în fiecare întreprindere să se desfăşoare o acţiune largă de analiză complexă a modului de organizare a producţiei şi a muncii, cu caracter permanent şi continuu.

Faptul că în întreprinderile industriei chimice preocuparea pentru organizarea ştiinţifică a producţiei şi a muncii a avut un caracter spontan, fără continuitate, explică rămînerile în urmă reflectate în indicii slabi de folosire a capacităţilor de producţie, în nerealizarea parametrilor tehnico-economici proiectaţi, în ritmicitatea necorespunzătoare a desfăşurării producţiei, în nivelul scăzut al productivităţii muncii, în folosirea neraţională a forţei de muncă etc.

În cadrul întreprinderilor industriale principalele domenii care intră în sfera de activitate a organizării ştiinţifice a producţiei şi a muncii, sînt:

a) organizarea conducerii producţiei;
b) organizarea producţiei;
c) organizarea muncii şi a normării.

Ţinînd seama de complexitatea problemelor legate de organizarea producţiei şi a muncii, articolul de faţă nu-şi poate propune tratarea tuturor aspectelor din domeniile enumerate, ci numai a acelora pe care le considerăm importante pentru îmbunătăţirea activităţii întreprinderilor din industria chimică.

a) Organizarea conducerii producţiei are drept scop îmbunătăţirea structurii organizatorice a întreprinderilor, a metodelor de conducere şi de administraţie şi mărirea randamentului în producţie.

O preocupare principală a organizării conducerii producţiei o constituie îmbunătăţirea structurii organizatorice, reorganizarea structurii de producţie, delimitarea precisă a atribuţiilor şi a răspunderilor, repartizarea raţională a lucrărilor şi folosirea cadrelor tehnice şi economice superioare corespunzător nivelului de pregătire, separarea lucrărilor principale de cele auxiliare şi executarea acestora din urmă de către personal cu pregătire medie. În acest sens un rol deosebit de important îl au schemele de organizare şi regulamentele de organizare şi de funcţionare, care trebuie să fie în mod permanent corelate cu dinamica diferitelor legături dintre compartimentele de lucru.

În acelaşi timp, modul de funcţionare a sistemului informaţional din întreprindere şi de la întreprindere la forurile superioare trebuie să asigure creşterea operativităţii şi luarea unor decizii fundamentale. Datele şi situaţiile zilnice, săptămînale, decadale, lunare, trimestriale şi anuale trebuie să fie sistematizate şi sintetizate, pentru a se putea aplica mijloacele mecanizate şi automatizate moderne.

b) *Organizarea producţiei*, ca domeniu cuprins în sfera de activitate a procesului de organizare ştiinţifică a producţiei şi a muncii, se referă la o gamă întreagă de probleme, începînd de la pregătirea tehnică a producţiei pînă la organizarea controlului calităţii şi al desfacerii produselor.

În această direcţie, literatura de specialitate tratează, sub diverse aspecte, probleme legate de:
— determinarea şi folosirea optimă a capacităţilor de producţie;
— pregătirea tehnică a producţiei;

— metodele de organizare a producției ;
— organizarea secțiilor auxiliare și, în special pentru industria chimică, a activității de întreținere și reparații ;
— programarea și urmărirea operativă a producției ;
— organizarea mișcării și manipulării materialelor, materiilor prime, semifabricatelor și produselor în cadrul întreprinderii ;
— organizarea aprovizionării procesului de producție.

Întrucît amplasamentul, profilul și dimensionarea capacităților de producție în industria chimică se stabilesc pe bază de studii tehnico-economice care au în vedere baza de materii prime, studiile de conjunctură internă și externă, adoptarea proceselor tehnologice de înaltă productivitate, stabilirea unor capacități de producție optime etc., *sarcina principală care revine întreprinderilor este de a realiza un grad ridicat de folosire a capacităților de producție instalate.*

Pe această linie este necesară analizarea cauzelor care duc la existența unor indici slabi de folosire a capacităților de producție și a măsurilor care trebuie luate pentru realizarea și depășirea capacităților proiectate.

Obținerea unui grad ridicat de folosire a capacităților de producție, cu respectarea parametrilor tehnologici prescriși, reprezintă factorul determinant, în industria chimică, pentru creșterea eficienței întregii activități a întreprinderii.

Pentru analiza posibilităților de creștere a gradului de folosire a capacității de producție la un moment dat este necesar să se țină seamă atît de factorii externi, cum ar fi lipsa de materii prime, lipsa de desfacere etc., cît și, în special, de factorii interni legați direct de activitatea întreprinderii.

Factorii interni asupra cărora întreprinderea poate acționa în mod direct sînt legați de :
— funcționarea fără întrerupere a utilajelor ;
— pregătirea și calificarea personalului de exploatare.

Pentru asigurarea unei funcționări continue și neîntrerupte a utilajelor, de o deosebită importanță este organizarea lucrărilor de întreținere și reparații. În această direcție se folosesc mai multe metode, care au ca obiectiv principal următoarele :
— reducerea duratei de oprire a instalațiilor, pentru efectuarea reparațiilor ;
— efectuarea simultană a unui număr maxim de lucrări de întreținere și reparații ;
— eliminarea opririlor neprevăzute prin efectuarea unor lucrări de întreținere și reparații de calitate ;
— folosirea completă a capacităților de producție ale atelierului central ;
— asigurarea cu piesele de schimb necesare și pregătirea tehnică a efectuării întreținerii și reparațiilor.

Aprovizionarea tehnico-materială, dependentă de pregătirea tehnică a producției și de organizarea fabricației, trebuie să urmărească asigurarea stocurilor curente, depozitarea în cele mai bune condiții, alimentarea continuă a secțiilor de producție cu materiile prime și materialele necesare și determinarea și urmărirea normelor de consum. De asemenea, circuitul mișcării materiilor prime, materialelor și produselor în cadrul întreprinderilor trebuie să fie cît mai scurt, transportul intern și volumul operațiilor de manipulări cît mai reduse, iar mecanizarea și organizarea rațională a acestora cît mai dezvoltate.

Unul dintre scopurile principale ale organizării producției îl constituie asigurarea unei calități superioare a produselor. Gradul de puritate la care sînt cerute în prezent produsele chimice atît în țară cît și pe piața mondială impune o atenție deosebită activității de control al calității. Instalațiile moderne utilizează aparatură care efectuează controlul în flux, în mod automat, dar aceste echipamente speciale nu se găsesc decît la un număr redus de instalații, iar studierea și aplicarea metodelor perfecționate de control care să mărească eficiența acestuia trebuie să constituie un obiectiv de seamă al întreprinderilor. În această privință, rezultate bune s-au obținut prin aplicarea controlului statistic selectiv, combinat cu un control vizual continuu.

c) *Organizarea muncii și a normării* tratează multiplele aspecte pe care le ridică studiul muncii, de la organizarea fiecărui loc de muncă pînă la problemele de psihologia muncii, scopul acestui studiu fiind reducerea consumului de muncă vie, respectiv creșterea productivității muncii.

Problemele numeroase pe care le tratează studiul muncii cuprind, fără intenția de a epuiza toate aspectele, următoarele :
— modul de utilizare a forței de muncă, gradul de ocupare a muncitorilor, evidențierea pierderilor de timp de lucru ;
— utilizarea fondului de timp de lucru, evoluția absențelor la lucru, pe cauze, elaborarea măsurilor pentru mărirea fondului de timp disponibil ;
— stabilirea dinamicii consumului suplimentar de muncă și a posibilităților de reducere a acestuia ;
— studiul fluctuației salariaților, al cauzelor care o provoacă, influențele asupra nivelului productivității muncii și măsurile pentru asigurarea stabilității cadrelor, întărirea disciplinei în muncă ;
— variația productivității muncii pe schimburi și luni, pe secții și pe întreprinderi similare, evidențierea factorilor care determină aceste variații și posibilitățile de creștere a productivității muncii pe seama eliminării acestori factori ;
— organizarea locului de muncă, inclusiv organizarea producției și a securității muncii ;
— recrutarea, calificarea și ridicarea calificării cadrelor, forme de pregătire a cadrelor, criterii de promovare a acestora, aspecte legate de introducerea perfecționărilor tehnice, lărgirea zonei de deservire, cumularea meseriilor ;
— organizarea lucrului pe schimburi, mărirea indicelui de folosire extensivă a fondului de timp, asigurarea asistenței tehnice pe schimburi ;
— normarea muncii — structura timpului de lucru, structura normei de timp, metodele moderne de stabilire a normelor și normativelor de muncă, reexaminarea normelor ;
— aplicarea metodelor pentru analiza critică a desfășurării muncii, de măsurare și analiză ;
— studiul manoperei specifice pe produs, în comparație cu rezultatele obținute, la același produs, în alte întreprinderi din țară sau din străinătate ;
— sisteme de salarizare și stimulare ;
— probleme actuale ale psihologiei muncii.

În industria chimică o atenție deosebită trebuie acordată problemelor utilizării forței de muncă și normării muncii, care au o influență importantă asupra nivelului productivității muncii. Adoptînd criterii de analiză specifice industriei chimice, trebuie să se evidențieze necesarul real de consum de muncă vie pe unitatea de produs și — concomitent — să se elaboreze măsurile de utilizare rațională a acestui consum de muncă. Ușurința cu care se apreciază suplimentările de necesar de forță de muncă de către unele întreprinderi dovedește lipsa unor studii fundamentate tehnic asupra potențialului existent și, mai ales, asupra gradului de utilizare a acestui potențial.

La acestea trebuie adăugată cerința imperioasă a unei înalte discipline a muncii, care trebuie să se manifeste în mod special prin respectarea strictă a proceselor tehnologice, a normelor de organizare interioară și a atribuțiilor cadrelor de conducere a producției, precum și prin răspunderea fiecărui lucrător pentru utilizarea completă și eficace a timpului de lucru și îndeplinirea riguroasă a sarcinilor de producție.

Desigur că organizarea științifică a producției și a muncii implică utilizarea mijloacelor tehnice moderne și, în primul rînd, a calculatoarelor electronice ; sîntem convinși că și în această direcție se vor lua măsurile necesare, astfel încît într-un viitor apropiat principalele procese de producție din industria chimică să poată fi conduse cu ajutorul mașinilor electronice. Pînă atunci însă, pe baza unor studii aprofundate și a folosirii largi a metodelor înaintate din întreprinderile noastre și din cele de peste hotare, se poate valorifica la maximum potențialul tehnic și uman existent și se pot lua cele mai corespunzătoare măsuri de organizare, care să ducă la creșterea eficienței producției.

În acest fel, organizarea științifică a producției și a muncii apare ca o cerință obiectivă impusă de progresul tehnic contemporan, acționînd ca un factor important pentru creșterea productivității muncii sociale.

N. Hodoș

COMBINATUL PETROCHIMIC-PITEȘTI, IMPORTANT OBIECTIV AL CINCINALULUI 1966—1970

În zona industrială Pitești-Sud în a doua jumătate a anului 1966 au început lucrările pentru construirea unui combinat petrochimic care va face parte dintr-un important grup industrial.

Astfel, Regiunea Argeș — una dintre cele mai tinere regiuni petroliere ale țării noastre — va deveni un puternic centru al industriei prelucrătoare de țiței și de chimizare a produselor petroliere.

Combinatul petrochimic Pitești pornind de la fracțiuni petroliere lichide, rezultate din procese de prelucrare a țițeiului (subproduse ale reformării catalitice și ale distilării atmosferice și în vid), va produce prin piroliză olefine de mare puritate, care vor fi transformate în produse petrochimice de bază, monomeri și polimeri de mare valoare economică.

În acest scop se vor folosi cele mai moderne și eficace procese tehnologice, caracterizate printr-o valorificare complexă a materiilor prime și a produselor secundare, recuperîndu-se totodată energia reziduală rezultată din procesele de fabricație.

Principalele unități productive prevăzute a se construi în cursul planului cincinal 1966—1970 în cadrul Combinatului petrochimic—Pitești sînt:

— un complex de piroliză;
— o fabrică de polietilenă;
— o fabrică de acrilonitril;
— instalații pentru valorificarea acidului cianhidric.

Complexul de piroliză

Pornind de la diferite fracțiuni petroliere lichide, în complexul de piroliză se vor obține pe lîngă olefine de înaltă puritate (etilenă 99,9% vol. și propilenă 99,5% gr.), hidrocarburi aromatice (benzen, toluen și xileni), butadienă (99,5% vol.), benzină și diferite fracțiuni de gaze lichefiate. În acest scop complexul de piroliză va cuprinde un număr mare de instalații caracterizate prin prelucrarea complexă a materiilor prime și ale produselor secundare, în vederea obținerii de produse cu utilizări certe.

Complexul de piroliză se compune din:

1. *Instalația de olefine* cu secțiile:

— piroliză și spălare gaze;
— compresiune;
— separarea și purificarea olefinelor;
— fracționarea și hidrogenarea fracțiunii C_5.

2. *Instalația de separare a aromatelor* cu secțiile:

— extracție aromate;
— separare benzen, toluen, xileni (BTX);
— recuperare solvent.

3. *Instalația de separare a butadienei* cu secțiile:

— absorbție;
— desorbție;
— rectificarea butadienei;
— regenerarea solventului.

Fabricarea olefinelor se va face prin cracarea termică a fracțiunilor lichide petroliere, în prezența aburului, în cuptoare tubulare care permit o funcționare flexibilă, instalația putînd fi exploatată în funcție de regimul ales (etilenă, propilenă sau butadienă). Cracarea va fi urmată de separarea gazelor de piroliză prin distilare fracționată la temperatură joasă, compresiunea gazelor făcîndu-se cu compresoare centrifugale în mai multe trepte, cu răcire între trepte pentru evitarea polimerizării. Gazele de piroliză se vor usca cu oxid de aluminiu, eliminarea compușilor sulfuroși se va face prin spălare alcalină, iar a derivaților acetilenici prin hidrogenare catalitică.

Prin fracționare se vor separa:

— etilenă de puritate 99,9% vol.;
— propilenă de puritate 99,5% gr.;
— propan;
— fracțiunea C_4;
— benzină debutanizată.

Benzina de piroliză debutanizată este prevăzută a se hidrogena în două trepte, după care se poate fracționa în fracțiunea C_5 (80°C) și fracțiunea 155—190°C. În cazul cînd se urmărește valorificarea hidrocarburilor nesaturate din fracțiunea C_5 (izopren, ciclopentadienă) instalația este prevăzută cu posibilitatea separării fracțiunii C_5 (80°C) înainte de hidrofinare. De la secția de hidrofinare se obțin o fracțiune aromatică, o benzină și un ulei combustibil.

În scopul extragerii hidrocarburilor aromatice, benzina bogată în aromate se va supune extracției cu N-metilpirolidonă (NMP) ca solvent selectiv cu mare putere de dizolvare.

După eliminarea solventului, extractul aromatic se va fracționa într-o serie de coloane în care se separă: benzen grad nitrare (punct de cristalizare 5,4—5,5°C), toluen grad nitrare (indice de refracție n_D^{20} 1,4965) și un amestec de xileni și etilbenzen.

Benzina dezaromatizată se va recicla la cuptorul de piroliză.

La rîndul său, fracțiunea C_4 se va supune unei prelucrări prin care omologii acetilenei din grupa C_3 se elimină prin depropanizare, iar a celor din grupa C_4 prin absorbție preliminară în N-metilpirolidonă. Butadiena din această fracțiune se va separa prin extracție cu NMP, urmată de separarea solventului, spălarea și rectificarea butadienei. În acest fel se vor obține o butadienă de 99,5—99,7%, butilene, precum și o fracțiune reziduală $C_3 - C_4$ și $C_4 - C_5$.

Schema principală de prelucrare a materiilor prime și a produselor secundare care se obțin în complexul de piroliză este redată în figura 1.

Dintre produsele și subprodusele rezultate din piroliză în cadrul combinatului se vor prelucra etilena și propilena în polietilenă, respectiv acrilonitril, propanul și gazele reziduale se vor utiliza în combinat, livrîndu-se pentru consumatorii din afara combinatului ca marfă următoarele produse: etilenă, propilenă, butadienă, butilene (sub formă de gaze lichefiate), benzen, toluen, xileni — etilbenzen, benzină, ulei combustibil.

În figura 2 se prezintă schema de producție a combinatului. Se constată că o parte din producția de etilenă și propilenă pură este destinată producțiilor care se vor realiza în cadrul Combinatului chimic-Rîmnicu Vîlcea. Transportul etilenei și propilenei se va face prin conducte.

Transportul etilenei și propilenei la distanță (circa. 80 km) realizat pentru prima dată în țara noastră se va face prin construirea a două conducte subterane care vor lega tehnologic cele două combinate importante din Regiunea Argeș. Sistemul de transport a fost astfel calculat și proiectat încît să permită transportul cu ajutorul presiunii la care rezultă etilena și propilena din complexul de piroliză de la Combinatul petrochimic-Pitești, ajungînd la presiune convenabilă la combinatul consumator.

Conductele, prin diametrele alese și lungimea lor, îndeplinesc în același timp și rolul de rezervor, în cazul cînd instalația de piroliză s-ar opri temporar, cantitatea de olefine înmagazinată în conducte permițînd funcționarea instalațiilor consumatoare de la Combinatul chimic — Rîmnicu Vîlcea timp de cîteva ore. Conductele de transport sînt prevăzute cu aparatură modernă de măsură și reglare automată atît la unitatea producătoare de olefine de la Pitești, cît și la unitatea consumatoare de la Rîmnicu Vîlcea, precum și pe traseu.

Proiectarea sistemului de transport prin conducte ale olefinelor a pus numeroase probleme legate de proprietățile etilenei și ale propilenei, de linia piezometrică, de diferențele de temperatură, de traversări de drumuri, căi ferate, rîuri, probleme legate de realizarea sudurilor și etanșărilor etc.

Realizarea transportului prin conducte duce la economii importante față de transportul pe cale ferată (de peste 50%). În același timp, el permite și o amplasare judicioasă a unor consumatori de etilenă și propilenă în zona materiilor prime mai greu transportabile, cum este cazul clorului, acidului clorhidric și hidrogenului, care se vor găsi în cadrul Combinatului chimic — Rîmnicu Vîlcea.

Fabrica de polietilenă

Polietilena se va produce prin polimerizarea etilenei la presiune înaltă în reactoare de tip autoclavă cu agitare, în prezență de catalizatori tip peroxidic. Acest procedeu permite obținerea de polietilenă de densități mici (0,920—0,930) și greutăți moleculare de la 15 000 la 50 000, ducînd totodată la o polietilenă pură. De asemenea, pentru unele mărci de polietilenă nu sînt necesare operații ulterioare de omogenizare, spre deosebire de alte procedee la care purificarea este dificilă, deoarece produsul obținut conține urme de catalizator.

Comprimarea etilenei se va realiza în compresoare cu trei trepte. Pentru polimerizare se vor folosi linii de 15 000 t/an — cele mai mari linii realizate industrial. S-au prevăzut linii și cu posibilități de producere de copolimeri.

Gazul nereacționat separat de polietilenă se va returna ca purjă la instalația de separare-purificare gaze de piroliză din cadrul complexului de piroliză.

După granulare polietilena obținută se va supune condiționării. Pentru condiționarea polietilenei s-au prevăzut instalații de amestecare, omogenizare și compoundare concepute cu linii flexibile care să permită producerea sortimentelor cerute de consumatori și asigurarea producerii unei polietilene omogene. În secția de omogenizare-compoundare vor avea loc aditivarea și colorarea polietilenei. Fabrica de polietilenă va fi dotată și cu instalații de omogenizare în linie cu polimerizarea.

Această fabrică va putea produce o gamă largă de sortimente pentru filme de înaltă claritate, de claritate medie cu utilizări generale, pentru filme de înaltă rezistență, polietilenă pentru prelucrare prin injectare și suflare, sortimente pentru cabluri, pentru utilizări generale, copolimeri etc., natur sau colorat în diverse culori.

Fabrica de acrilonitril

Procedeul folosit va fi cel mai modern cunoscut în prezent pe plan mondial la scară industrială și va consta din reacționarea catalitică a unui amestec de propilenă, amoniac și aer, deci din amonoliza oxidativă a propilenei, în reactoare în pat fluidizat. Reacția catalitică fiind exotermă, căldura rezultată va fi recuperată sub formă de abur.

Pe lîngă formarea acrilonitrilului, în reacție iau naștere și unele produse secundare, ca: acid cianhidric, acetonitril și altele. Produsele de reacție sînt absorbite și apoi prin distilare extractivă se recuperează acrilonitrilul care, după o primă purificare pentru eliminarea produselor secundare, este supus unei purificări finale prin distilare.

Instalația ce se va construi va fi prevăzută cu posibilitatea separării și purificării atît a acidului cianhidric cît și a acetonitrilului.

Pentru asigurarea funcționării continue a fabricii de acrilonitril și în momentul în care nu ar funcționa instalațiile consumatoare de acid cianhidric, ținînd seamă de caracterul toxic al acestui produs, fabrica va fi prevăzută cu echipamentul necesar pentru distrugerea acidului cianhidric. Pentru asigurarea necontaminării efluentului, apele reziduale cu conținut de acid cianhidric vor fi distruse prin ardere.

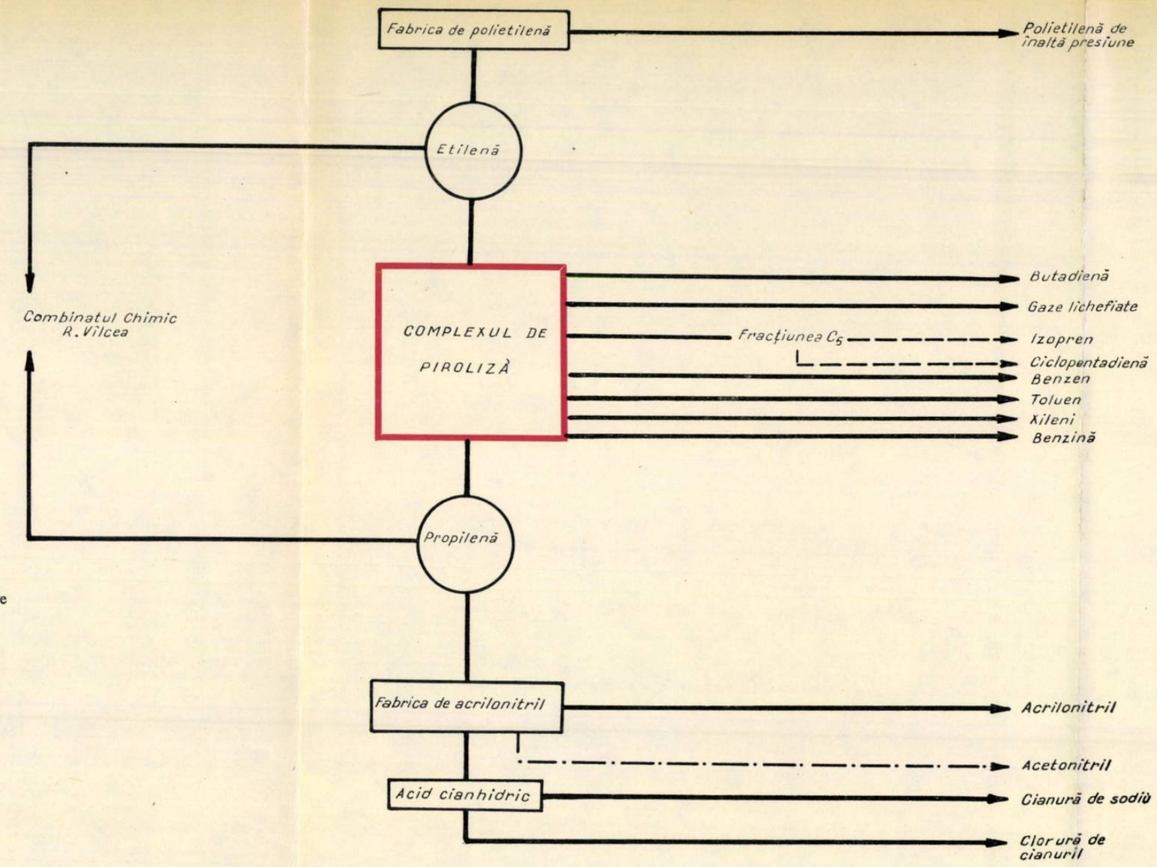
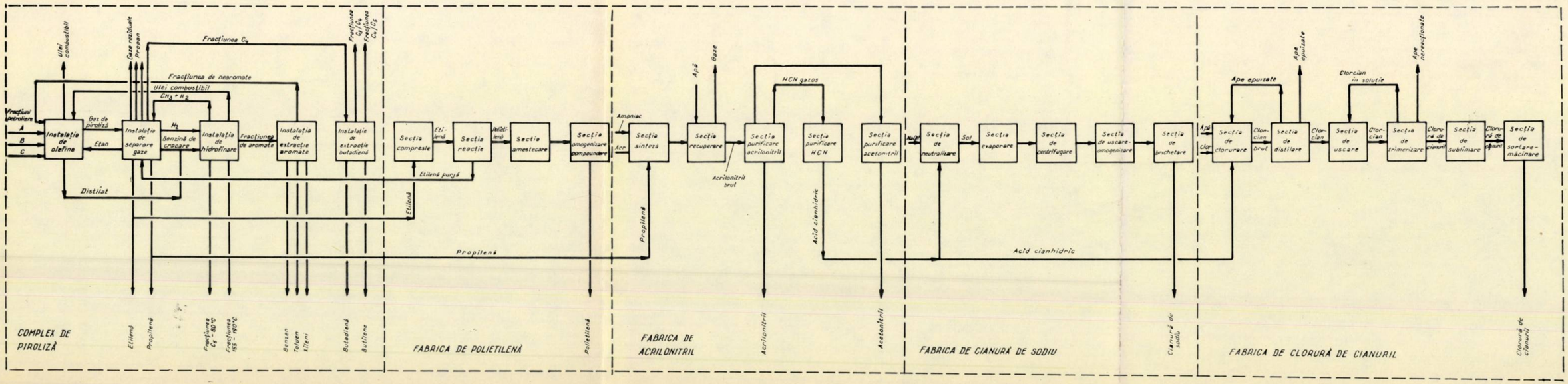


Fig. 2.

Schema tehnologică de principiu a Combinatului petrochimic Pitești

Fig. 1.

Schema de prelucrare a materiilor prime și a produselor secundare



Fabrica de acrilonitril va produce trei produse: unul principal acrilonitrilul, apt pentru fabricarea fibrelor poliacrilonitrilice (PAN), și două secundare: acidul cianhidric de puritate 99—99,5% și acetonitril purificat de 99%.

Instalația de cianură de sodiu

Acidul cianhidric rezultat ca subprodus de la fabrica de acrilonitril se preconizează să fie folosit la producerea cianurii de sodiu, folosind procedeul de neutralizare cu sodă caustică. Produsul de reacție după separare, centrifugare și atomizare se va finisa sub formă de brichete de cianură de sodiu cu concentrația 97—98% cianură de sodiu.

Instalația de clorură de cianuril

O cantitate din acidul cianhidric obținut de la fabricarea acrilonitrilului se întrevede a se folosi pentru producerea clorurii de cianuril.

Fabricarea clorurii de cianuril se va face prin clorurarea acidului cianhidric, obținîndu-se clorcian, care se separă prin distilare și apoi se usucă.

Clorcianul se supune trimerizării pe catalizator, în vederea obținerii clorurii de cianuril, care apoi se sublimează și se finisează prin sortare.

Instalații auxiliare

Pe lîngă instalațiile tehnologice, Combinatul petrochimic-Pitești va fi dotat cu numeroase instalații auxiliare, ca: instalații pentru producerea azotului, instalații de aer comprimat tehnologic și instrumental, depozite și parcuri de rezervoare de gaze lichefiate, olefine, produse lichide, rampe de încărcare și descărcare produse lichide, laborator central de control și cercetare, atelier de întreținere, instalații de tratare a apelor reziduale etc. fără a mai menționa sursele de utilități.

Instalațiile auxiliare se caracterizează printr-un nivel tehnic ridicat. Astfel:

— obținerea azotului de puritate 99,98% se va face prin separarea aerului, iar pentru asigurarea vîrfului de consum sau rezervei necesare, instalația va avea posibilitatea să producă și azot lichid depozitat în rezervoare sferice;

— obținerea gazului inert se va face prin arderea gazului metan;

— depozitarea etilenei se va face în rezervoare sferice de 1 000 m³ la —100°C și la presiune atmosferică; depozitarea criogenică a etilenei se va realiza pentru prima oară în țară;

— depozitarea gazelor lichefiate și a propilenei se va face tot în rezervoare sferice de mare capacitate (pentru propilenă la presiunea de 16 atm);

— depozitarea peroxizilor în depozite termostatate, prevăzute cu sisteme automate.

În ceea ce privește epurarea apelor reziduale se subliniază faptul că pentru apele nocive tratarea s-a prevăzut în cadrul instalațiilor tehnologice. În general, apele acide se vor neutraliza într-o instalație centrală. Epurarea celorlalte ape reziduale se va face în final pe cale biologică cu nămol activ într-o instalație centrală de epurare biologică.

La proiectarea instalațiilor pentru prevenirea și combaterea incendiilor s-a ținut seamă de experiența cîștigată pe plan mondial și de rezultatele dezbaterilor internaționale asupra accidentelor care au avut loc în rafinării și în instalații petrochimice. În acest sens o deosebită atenție s-a acordat pentru depozitele de produse lichide și gazoase inflamabile, dotîndu-se cu cele mai moderne sisteme de stingere a incendiului (spinklere automate sensibile la temperatură, pompe de apă de incendiu cu debite mari și sistem nou de concepere a parcurilor de rezervoare).

Laboratoarele de secții și laboratorul central vor fi dotate cu cea mai modernă aparatură folosită în prezent pe plan mondial.

În laboratorul central se vor efectua lucrările legate de analiza materiilor prime și finite, de controlul fabricațiilor și cercetări în legătură cu profilul combinatului. Laboratorul central va fi dotat și cu un laborator de toxicologie.

Acest laborator central va cuprinde secții după specificul lucrărilor, ca: preparări de probe; analize gaze; analize fizico-chimice; analize organice; analize anorganice; cromatografie; spectrografie; încercări fizico-mecanice pentru polietilenă; încercări de prelucrabilitate pentru polietilenă; cercetări etc.

Combinatul este prevăzut și cu laboratoare de secție pentru controlul fabricației, amplasate în anexele tehnice ale instalațiilor tehnologice. Astfel de laboratoare de secție vor exista la fiecare fabrică, ca și la stația de epurare biologică.

Cooperări

Combinatul petrochimic-Pitești se caracterizează printr-un înalt grad de cooperare, pe de o parte dintre fabricile care compun combinatul (între instalațiile care alcătuiesc complexul de piroliză, între complexul de piroliză care furnizează etilena și propilena și instalațiile de polietilenă și acrilonitril care le consumă etc.), cît și dintre combinat și celelalte unități industriale care compun zona industrială Pitești-Sud, iar pe de altă parte dintre combinat și alte combinate și fabrici din regiune și țară.

Astfel, între combinat și Uzina chimică-Pitești din cadrul zonei va exista o strînsă colaborare pe linia alimentării cu abur a combinatului care se va face prin utilizarea aburului disponibil de la cazanele recuperatoare ale fabricii de negru de fum și prin extinderea CET al Uzinei chimice-Pitești. În afară de aceasta, cele două unități vor coopera pe linia alimentării cu gaze combustibile și cu apă demineralizată. De asemenea, combinatul va colabora cu Rafinăria din vecinătate în ceea ce privește alimentarea cu materii prime petroliere a instalației de olefine și eventuala separare a amestecului de xileni — etilbenzen rezultat din complexul de piroliză.

Pe linia asigurării cu materii prime a combinatului, o cooperare strînsă va exista și cu rafinăriile din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej și de la Brazi, iar pe linia întrebuințării produselor-marfă ale Combinatului petrochimic-Pitești, o foarte strînsă cooperare va exista cu Comb. chimic — Rîmnicu Vîlcea (etilenă și propilenă), cu Uzina de fibre sintetice-Săvinești (acrilonitril), cu Combinatul de cauciuc sintetic (butadienă), cu Rafinăria Ploiești (benzină de piroliză, gaze lichefiate) etc.

Este de aşteptat ca într-o etapă viitoare interconectarea prin conducte de transport etilenă şi propilenă să se extindă şi la Combinatul petrochimic-Ploieşti, realizînd legarea între ele a combinatelor producătoare şi consumatoare de olefine, asigurînd astfel o mai mare siguranţă în continuitatea producţiei şi un înalt grad de cooperare în producţie.

Grad ridicat de integrare tehnologică şi de recuperare de energii secundare

Combinatul petrochimic-Piteşti încă din prima etapă de construcţie se remarcă ca o unitate industrială în care se realizează o importantă integrare tehnologică. Astfel, în cadrul complexului de piroliză fiecare subprodus este refolosit sau reciclat de la o instalaţie la alta. Instalaţia de separare a gazelor de piroliză returnează la secţia de piroliză etanul, care se crachează în continuare, iar propanul şi gazele reziduale (metan + hidrogen) se vor folosi drept combustibil în cuptoarele de piroliză. De asemenea, hidrogenul separat în instalaţia de separare a gazelor de piroliză se va folosi pentru procesele de hidrofinare din cadrul complexului (pentru hidrofinarea benzinei şi hidrogenarea acetilenei).

Fracţiunea de hidrocarburi nearomatice rezultată după extracţia aromatelor se va reintroduce ca materie primă la piroliză pentru obţinerea olefinelor.

Uleiul combustibil rezultat din gazele de piroliză şi după hidrofinare se arde la secţia de piroliză, producînd prin intermediul unui transformator de căldură abur de proces.

Purja de etilenă rezultată de la instalaţia de polimerizare din cadrul fabricii de polietilenă se reciclează la secţia de separare gaze din cadrul complexului de piroliză.

Aceste exemple ilustrează numai gradul înalt de integrare tehnologică şi nicidecum nu epuizează şirul legăturilor de cooperare tehnologică între secţii.

Totodată, instalaţiile tehnologice care compun combinatul se remarcă printr-un înalt grad de recuperare a energiei reziduale sau rezultate din reacţii. Prin răcirea gazelor de piroliză cu apă şi supraîncălzire cu gaze arse în cadrul complexului de piroliză se va produce abur de 80 ata, care se va utiliza la antrenarea turbinei compresorului de etilenă. Această turbină cu contrapresiune va debita abur de 30 ata, care va servi la antrenarea turbinelor cu condensaţie ale compresoarelor de gaze de piroliză şi propilenă. Arderea uleiului rezidual va constitui o altă sursă de abur de 30 ata, care, prin intermediul unui transformator de căldură, va produce aburul de proces.

Caloriile rezultate din procesul exotermic de amoxidare a propilenei se vor recupera, de asemenea, sub formă de abur de 30—40 ata, care va servi la antrenarea compresoarelor de aer, de unde aburul rezidual va fi folosit în procesul de distilare a produselor.

Etilena şi propilena vor servi ca mediu frigorific pentru producerea frigului necesar în două staţii de frig. În scopul producerii frigului se va utiliza, de asemenea, şi efectul de destindere a gazului rezidual care se va obţine la 30 ata şi — 67°C şi se va destinde la 4 ata.

Staţiile de frig vor lucra în cascadă, avînd următoarele trepte:

— la propilenă: 0°C, —25°C şi —38°C;
— la etilenă: —49°C, —59°C, —70°C şi —100°C.

La rîndul lor, compresoarele de etilenă şi propilenă vor fi antrenate de turbine cu abur obţinut prin recuperarea căldurii din gazele de piroliză şi din gazele arse în modul menţionat.

Unele probleme de rezolvat pe linia adîncirii prelucrării subproduselor

După cum rezultă din cele expuse, Combinatul petrochimic-Piteşti, pornind de la fracţiuni petroliere lichide, va produce un număr important de produse principale şi subproduse vandabile, de calitate superioară. Instalaţiile care vor compune acest combinat sînt prevăzute cu recuperarea subproduselor cu un grad ridicat de puritate.

Totuşi se întrevede necesitatea ca împreună cu cadrele inginereşti ale combinatului şi mai ales cu ale institutelor de cercetări, să se îndrepte atenţia asupra posibilităţilor de prelucrare mai adîncită a unor fracţiuni sau produse secundare rezultate din procesele de fabricaţie.

Astfel, în instalaţia de hidrofinare a benzinei de piroliză din complexul de piroliză va exista posibilitatea de a separa fracţiunea C_5 (80°C) conţinînd hidrocarburi dienice înainte de saturarea lor prin hidrofinare. Această fracţiune astfel separată conţine, printre altele, două produse deosebit de interesante pentru economie: izopren şi ciclopentadienă. Dacă pentru izopren vor mai exista în viitor şi alte surse, pentru ciclopentadienă — materie de bază pentru unele produse fitofarmaceutice de mare eficacitate — nu există alte surse interne. De aceea, extragerea din fracţiunea C_5 a acestor două produse şi obţinerea lor la puritatea necesară întrebuinţării lor vor ridica gradul de valorificare a materiei prime care se va prelucra în cadrul combinatului.

De asemenea, valorificarea acetonitrilului rezultat din instalaţia de acrilonitril prin găsirea de noi căi pe lîngă cele cunoscute (îndeosebi ca solvent) constituie un alt subiect spre care trebuie să se îndrepte atenţia cercetătorilor.

★

Importanţa economică a proceselor tehnologice care vor fi folosite în cadrul Combinatului petrochimic-Piteşti reiese în evidenţă dacă se ţine seama de faptul că valoarea materiilor prime de bază folosite (fracţiunile petroliere) va creşte prin prelucrarea de 2,5—8 ori în funcţie de produs. Indicele de valorificare este şi mai ridicat dacă se ţine seamă de prelucrarea produselor viitorului combinat în alte fabrici (acrilonitril la fibre, polietilena în diferite produse prelucrate).

Prin construirea acestui combinat şi intrarea în funcţiune a instalaţiilor componente, pe harta industrială a ţării noastre va apărea o nouă citadelă a petrochimiei moderne plasată într-o puternică zonă industrială.

S. Şerban şi I. Tomescu

ACID CIANHIDRIC DIN METAN, AMONIAC ŞI AER

Creşterea importanţei acidului cianhidric în sinteza organică şi ca urmare dezvoltarea producţiei acestei substanţe sînt binecunoscute.

Legătura carbon-azot bogată în energie a făcut posibilă utilizarea acidului cianhidric în sinteze variate şi, ca urmare a creşterii importanţei lui legată de acest scop, capacităţile de producţie au crescut mult. Astfel, în anul 1936 producţia mondială de acid cianhidric atingea 32 000 t/an, în anul 1954 era de 138 000 t/an iar în ultimii ani această producţie s-a dublat.

Este interesantă afirmaţia lui Rolf Rödiger, care scria în 1958: « producţia acidului cianhidric, importanţa industrială şi standardul de viaţă al unei ţări sînt, în momentul actual, proporţionale. În viitor valabilitatea acestei afirmaţii va creşte» [1].

Chiar dacă valabilitatea acestei afirmaţii a pierdut şi va mai pierde din importanţă prin apariţia unor procedee noi de obţinere a acrilonitrilului şi a metacrilonitrilului care înlocuiesc procedeele pe bază de acid cianhidric, acesta rămîne totuşi o substanţă importantă şi un intermediar valoros în obţinerea poliamidelor α — aminoacizilor, a cianurilor şi a derivaţilor lor, la obţinerea clorurii de cianuril. Fabricarea clorurii de cianuril din clor şi acid cianhidric este în plină dezvoltare, acest produs constituind un intermediar de bază în obţinerea simazinelor şi a atrazinei utilizate pe scară largă în agrochimie.

Procedeele de fabricare a acidului cianhidric şi a sărurilor lui s-au dezvoltat o dată cu creşterea necesarului de aceste produse. Dintre acestea trebuie amintite procedeul de obţinere din carbură de calciu cu azot, la temperatura de 1 300°C [2], procedeul în care se tratează carbonatul de sodiu şi cărbunele cu amoniac [3], procedeul în care se tratează un amestec de metale alcaline şi cărbune cu amoniac [4] şi apoi procedeul în care se tratează un amestec de cianamidă de calciu cu clorură de sodiu la temperaturi ridicate [5]. Din aceste procedee rezultă întotdeauna săruri ale acidului cianhidric.

De asemenea, trebuie menţionate procedeele care utilizează subproduse de prelucrare, şi anume: obţinerea acidului cianhidric din borhot de melasă [6] şi din gazele de cocserie [7].

Toate aceste procedee sînt vechi, şi în prezent au o utilizare restrînsă. Ultimele două şi în special cel care utilizează gazele de cocserie se menţin pentru valorificarea unor subproduse.

Un alt grup de procedee mai noi utilizează ca materii prime hidrocarburile inferioare sau oxidul de carbon, iar pentru mărirea vitezelor de reacţie catalizatorii solizi.

În acest caz reacţiile decurg după următoarele ecuaţii:

$$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O \quad [8] \quad (1)$$

$$CO + NH_3 \rightarrow HCONH_2 \rightarrow HCN + H_2O \quad [9] \quad (2)$$

$$CH_4 + NH_3 + 1\ ^1/_2\ O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O \quad [10] \quad (3)$$

$$CH_4 + NH_3 \rightarrow HCN + 3H_2 \quad [11] \quad (4)$$

$$C_3H_8 + 3NH_3 \rightarrow 3HCN + 7H_2 \quad [12] \quad (5)$$

Alte procedee în curs de aplicare sînt acelea care utilizează reacţii în fază omogenă gazoasă, procesul avînd loc la temperaturi ridicate [13].

În ultimii ani o sursă importantă de acid cianhidric o constituie fabricarea acrilonitrilului prin amonoliza oxidativă a propilenei, în care acidul cianhidric apare ca produs secundar [14], ca şi într-un proces similar de obţinere a metacrilonitrilului [15].

În această lucrare se va prezenta în special sinteza acidului cianhidric din metan, amoniac şi aer, procedeu experimentat în fază-pilot în cadrul Institutului « Chimigaz» şi transpus apoi în fază semiindustrială.

Partea experimentală

Instalaţia-pilot experimentală (fig. 1) este formată din partea de alimentare cu reactanţi dozaţi cu rotametrele *1*, urmată de amestecarea lor în aparatul *2*. Amestecul de reacţie se trece prin reactorul *3*, iar produsele de reacţie sînt răcite cu schimbătorul *4*. După răcire amoniacul nereacţionat este neutralizat cu o soluţie de acid sulfuric cu un conţinut ridicat în sulfat de amoniu în coloana *5*. Acidul cianhidric, din fluxul gazos se absoarbe în apă în coloana *6* şi apoi se distilă în coloana *7*.

Pentru simplificarea conducerii procesului tehnologic acidul cianhidric este neutralizat în coloana *8* prin stropire cu soluţie de hidroxid de sodiu. În acest caz bioxidul de carbon este şi el chemosorbit, soluţia de cianură de sodiu rezultată conţinînd şi carbonat de sodiu.

Partea principală a instalaţiei care necesită un studiu sistematic este reactorul catalitic. Pentru obţinerea unor rezultate bune, catalizatorul format din plase de platină trebuie să funcţioneze un număr mare de ore fără alterare şi fără pierderi importante în metal preţios.

Din calcule termodinamice [16] rezultă că conversii ridicate ale metanului se obţin în jurul valorii de 1 000°C. La aceste temperaturi viteza de cracare a metanului, a amoniacului şi chiar a unor produse rezultate din reacţie este suficient de ridicată şi poate duce la apariţia unor cantităţi importante de

carbon, pe de o parte, care alterează plasele de platină, iar pe de altă parte micşorează randamentele prin formarea unor produse secundare.

Dacă în cazul oxidării amoniacului reactoarele catalitice se prezintă sub forma a două trunchiuri de con suprapuse pe bazele mari, regiune în care este fixată şi plasa de platină (fig. 2), în cazul fabricării acidului cianhidric sistemul este impracticabil, deoarece în partea de prindere a sitei apar zone staţionare sau cu viteze de curgere mici, care favorizează fenomenele de cracare cu depunerile de carbon şi distrug plasa de platină. La aceste temperaturi ridicate difuziunea metanului în zona de prindere a plaselor este importantă, formînd în cazul unor profile ale reactoarelor depuneri exterioare.

Pentru lămurirea acestor fenomene s-au încercat diferite forme de reactoare. Reactorul cu profil cilindric (fig. 3) conţine ca elemente principale: corpul reactorului *a*, inelul ceramic superior *b*, inelul de susţinere *c*, inelul ceramic inferior *d*, plasa de platină *e* şi un dispozitiv de strîngere *f*.

Experimentînd acest reactor prin introducerea amestecului de reacţie care conţine 12% NH_3, 11% CH_4, 77% aer cu o viteză de 0,95 m/s (calculat în condiţii normale raportate la secţiunea reactorului la nivelul plaselor de platină) s-au observat fenomenele aşteptate, şi anume o depunere de carbon în zona perimetrală a plasei catalitice, sub inelul ceramic sau metalic şi de asemenea în zona de strîngere a plasei de platină.

Prin mărirea vitezei de trecere a gazelor la 5 m/s, depunerile de carbon în zona perimetrală s-au diminuat, în unele cazuri dispărînd complet, însă depunerile din zona de strîngere au persistat.

Dispariţia cărbunelui din zona perimetrală a plasei catalitice la aceste viteze mărite poate fi explicată prin mărirea vitezei fluxului gazos în imediata

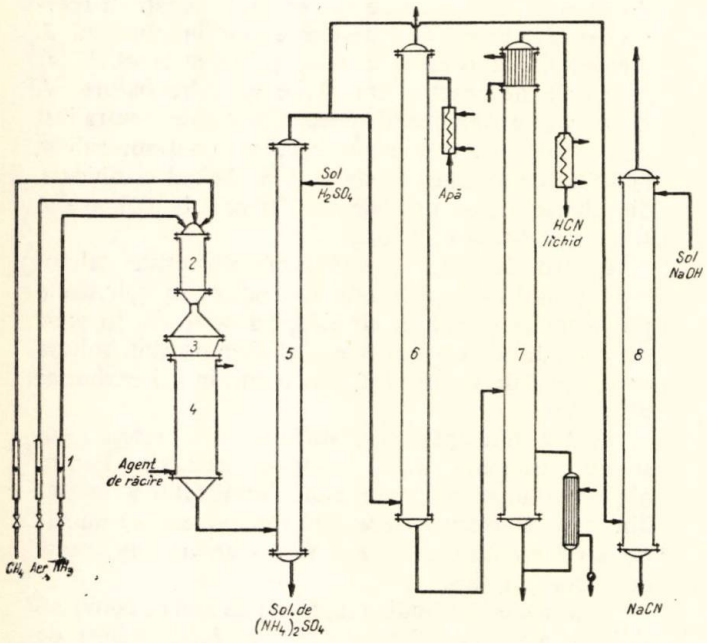


Fig. 1. Instalaţia experimentală pentru sinteza acidului cianhidric:

1 — rotametre; *2* — amestecător; *3* — reactor catalitic; *4* — răcitor; *5* — coloană de absorbţie a amoniacului; *6* — coloană de absorbţie a acidului cianhidric; *7* — coloană de distilare; *8* — coloană de neutralizare.

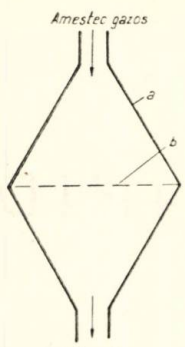


Fig. 2

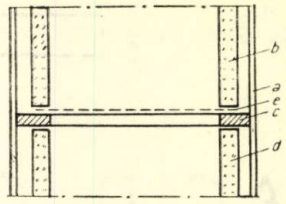


Fig. 3

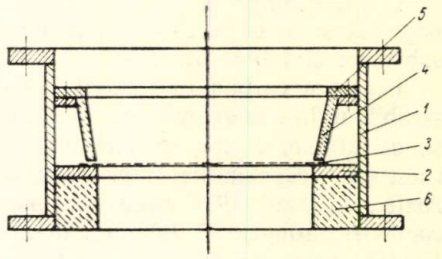


Fig. 4

Fig. 2. Profilul reactorului catalitic pentru oxidarea amoniacului:

a — peretele reactorului; *b* — plasă catalitică din platină.

Fig. 3. Reactor catalitic cu profil drept:

a — corpul reactorului; *b* — inel ceramic superior; *c* — inel de susţinere; *d* — inel ceramic inferior; *e* — plasa catalitică din platină.

Fig. 4. Reactor catalitic pentru sinteza acidului cianhidric [17]:

1 — corpul reactorului; *2* — inel de susţinere; *3* — plasă catalitică; *4* — profil superior; *5* — inel de strîngere; *6* — material refractar.

vecinătate a peretelui, zonă în care viteza este întotdeauna mai mică datorită frecărilor cu peretele. Mărirea vitezei fluxului gazos în zona perimetrală micşorează timpul de contact sub cel necesar cracării metanului, şi în acest caz depunerile de carbon nu mai au loc. În zona de strîngere a plasei, componenţii cu carbon din fluxul gazos ajung prin difuziune, iar la temperatura şi timpul de staţionare ridicat suferă o cracare. Fenomenul primar de difuziune a putut fi diminuat prin insuflarea în zona de strîngere din afară a unui gaz suplimentar, a cărui viteză depăşea viteza de difuziune. Această insuflare a dat rezultate bune şi constituie, alături de alte procedee, un remediu eficient pentru depunerea cărbunelui din zona de strîngere a plaselor catalitice.

Mărirea vitezei fluxului gazos nu poate fi acceptată ca soluţie tehnică de îndepărtare a cărbunelui din zona perimetrală, deoarece creşterea diferenţei de presiune exercitată pe faţa plaselor de platină este proporţională cu pătratul vitezei, şi în acest caz solicitarea mecanică a plasei creşte mult, necesitînd plase formate din fire groase de platină sau alte sisteme neeconomice.

Toate aceste elemente au dus la elaborarea planurilor pentru un nou tip de reactor (fig. 4) [17], în care, datorită profilului, în zona perimetrală viteza gazelor s-a mărit, micşorînd timpul de staţionare a reactanţilor.

Experimentarea acestui tip de reactor la dimensiunile corespunzătoare unui diametru al plasei catalitice de 90, 180 şi 240 mm a dat rezultate excelente.

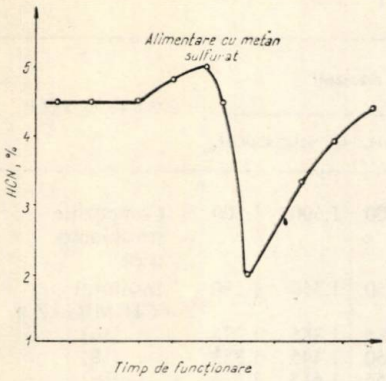


Fig. 5. Diagramă de funcționare a instalației experimentale pentru sinteza acidului cianhidric reprezentînd concentrația acidului cianhidric în % vol. în funcție de timp.

Lucrările privind influența parametrilor de lucru asupra sintezei s-au putut efectua numai după rezolvarea acestor probleme.

Reacția de sinteză a acidului cianhidric din metan, amoniac și aer este foarte exotermă ($\Delta H = -113{,}3$ kcal/mol), și prin reglarea compoziției amestecului destinat sintezei ea poate fi condusă în regim autoterm la temperaturi ridicate.

Din calculele termodinamice [16] reiese că la temperaturi de 1 000°C echilibrul este deplasat aproape complet spre formarea acidului cianhidric.

Practic se constată că în prezența catalizatorului de platină randamentul față de amoniac este de 60—65%, 25—30% din amoniac rămîne netransformat, iar restul se consumă în reacții secundare.

Din studiile cinetice efectuate [18] s-a stabilit că reacția de sinteză se petrece cu viteze mari, ceea ce corespunde unui timp de 10^{-4}s și că fenomenele de difuziune sînt acelea care determină viteza globală a procesului.

Utilizarea platinei drept catalizator în acest proces solicită cîteva condiții deosebite și în primul rînd îndepărtarea unor substanțe care constituie otrăvuri pentru catalizator, cum ar fi hidrogenul fosforat, hidrogenul arseniat, acetilena, sulful.

Datorită chemosorbției puternice, pe suprafața platinei, primele otrăvesc ireversibil catalizatorul. Sulful otrăvește reversibil catalizatorul de platină. Acest proces a fost urmărit pentru a se determina condițiile de puritate a materiilor prime.

În figura 5 este redată diagrama de funcționare a instalației, fiind reprezentată concentrația acidului cianhidric în procente volumetrice, în funcție de timpul de funcționare. În prima porțiune orizontală a diagramei reactorul de sinteză a fost alimentat cu metan purificat de conținutul în sulf. Prin alimentarea cu metan nepurificat diagrama marchează o scădere a concentrației în acid cianhidric. Dacă în continuare alimentarea se face cu reactanți lipsiți de sulf, activitatea catalizatorului revine, dovedind reversibilitatea acestui proces.

Pentru preîntîmpinarea inactivării catalizatorului instalația a fost prevăzută cu un sistem de purificare bazat pe transformarea compușilor organici cu conținut de sulf în hidrogen sulfurat în prezența catalizatorilor de fier alcalinizat și reținerea hidrogenului sulfurat, format cu ajutorul oxidului de zinc.

Pentru sinteză la alegerea raporturilor dintre reactanți trebuie să se țină seama de randamentul procesului, de durata și de pierderile de catalizator și de productivitate.

În lucrarea lui Chretien și Thomas [19] diagrama dependenței randamentului în acid cianhidric în funcție de raportul O_2/NH_3 prezintă un maxim corespunzînd raportului stoichiometric al reacției; o parte din această diagramă este prezentată în figura 6.

Varianta cea mai avantajoasă se pare că se realizează lucrînd în condiții de reacție stoichiometrice, atingînd randamente maxime, însă în aceste condiții temperatura în zona catalitică ar atinge valori de 1 200°C, fapt care duce la scurtarea vieții catalizatorului și la pierderi mari de platină. Temperatura poate fi micșorată prin introducerea unei cantități mai mari de metan, dar acesta este dezavantajos, deoarece în zona catalitică apar cantități sporite de cărbune, fapt observat în experiențele efectuate.

Astfel au fost stabilite rapoartele cele mai favorabile condițiilor în care s-a lucrat.

Pentru comparație, în tabela 1 se redau condițiile de lucru ale diferiților cercetători față de condițiile în care s-au efectuat experimentările autorilor.

Comparînd rezultatele din tabela 1 reiese că rapoartele utilizate de autori se caracterizează prin cantitatea cea mai mică de oxigen.

Din lucrările efectuate reiese că curba din figura 6 are latura corespunzătoare raportului substoichiometric O_2/NH_3 mai puțin înclinată în domeniul randamentelor ridicate. Alegerea unui raport O_2/NH_3 mai mic este justificată prin faptul că, deși duce la scăderi neînsemnate de randament, mărește viața catalizatorului și productivitatea lui.

Timpul de contact scurt necesar sintezei catalitice a acidului cianhidric din metan, amoniac și aer permite utilizarea unor viteze liniare mari ale fluxului gazos raportată la secțiunea reactorului catalitic în planul plaselor de platină. Valoarea vitezei liniare exprimă, de fapt, productivitatea reactorului, iar în cazul unor cantități identice de platină — productivitatea catalizatorului sau încărcarea lui.

Viteza liniară și implicit încărcarea catalizatorului sînt limitate inferior și superior. Ca limită superioară apare cea corespunzătoare timpului minim de contact necesar desfășurării reacției și suprasolicitarea mecanică a plasei de platină.

Ca limită inferioară trebuie amintit timpul maxim de staționare în zona temperaturilor ridicate în prezența materialelor de construcție a reactorului,

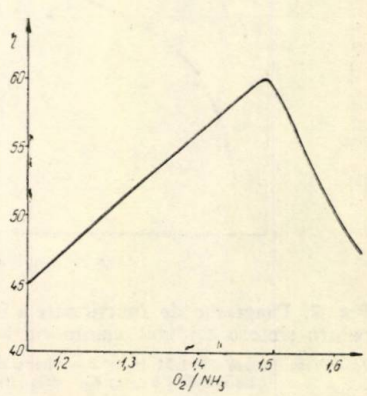


Fig. 6. Dependența randamentului de sinteză a acidului cianhidric în funcție de raportul O_2/NH_3 [19].

care pot duce la descompunerea produselor cît şi a unor factori, cum ar fi micşorarea difuziunii la suprafaţa catalizatorului, şi chiar posibilitatea «întoarcerii flăcării» în reactorul catalitic la care trebuie adăugat, şi micşorarea productivităţii.

Acţiunea separată a fiecărui factor poate fi apreciată parţial, însă acţiunile combinate complică fenomenele şi numai încercarea practică poate da un răspuns valabil.

Experimentările efectuate privind încărcarea catalizatorului au fost efectuate utilizînd un reactor cu secţiunea în planul plaselor catalitice de $\varnothing = 85$ mm.

Tabela 1

Compoziţia gazului destinat sintezei, % vol.			Raporturi între reactanţi					Observaţii
NH_3	CH_4	Aer	Aer/NH_3	Aer/CH_4	CH_4/NH_3	O_2/NH_3	O_2/CH_4	
10,80	10,80	78,40	7,24	7,24	1,000	1,500	1,500	Compoziţie stoichiometrică
11,80	12,40	75,80	6,40	6,10	1,050	1,350	1,280	Institutul «CHIMIGAZ»
11,50	12,50	76,00	6,60	6,08	1,085	1,385	1,275	[16]
11,20	11,40	77,10	6,88	6,51	1,050	1,445	1,383	[18]
10,25	10,80	78,95	7,68	7,31	1,055	1,615	1,535	[19]
11,10	12,30	76,60	6,90	6,23	1,110	1,450	1,310	[20]
11,00	11,50	77,50	7,04	6,74	1,045	1,478	1,415	[21]
9,80	14,30	75,90	7,74	5,30	1,460	1,625	1,113	[22]

Reactoarele cu diametru mic permit utilizarea unor viteze liniare mai mari, deoarece limitarea superioară, datorită suprasolicitării mecanice, are o importanţă mai mică. Pentru reactorul cu diametrul de 85 mm valorile vitezelor liniare studiate au fost de 1,2—2,53 m/s (calculat în condiţii normale).

Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 7 sub forma unor diagrame ale concentraţiei acidului cianhidric în gazele de reacţie, în funcţie de timpul de funcţionare pentru anumite viteze liniare. Ca o caracteristică generală trebuie observat fenomenul de activare în timp a catalizatorului, fenomen care apare după fiecare întrerupere a reacţiei.

Curbele *1* şi *4* corespunzînd unor viteze de 1,21 şi 2,53 m/s formează palierele orizontale la o valoare de aproximativ 5% vol. HCN, la celelalte viteze intermediare *2* şi *3* palierele se situează mai sus. În toate cazurile a fost utilizat acelaşi catalizator.

Rezultatele obţinute la utilizarea vitezei de 2,53 m/s se explică prin reducerea timpului de contact al fluxului gazos cu catalizatorul sub valoarea timpului minim reieşit din viteza de reacţie.

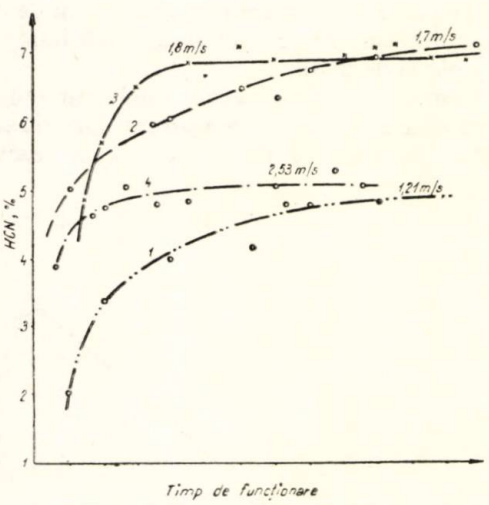


Fig. 7. Diagrame de funcţionare a instalaţiei experimentale pentru sinteza acidului cianhidric la viteze liniare diferite:

1 — viteza liniară de 1,21 m/s; *2* — viteza liniară de 1,7 m/s; *3* — viteza liniară de 1,8 m/s; *4* — viteza liniară de 2,53 m/s.

Prin trecerea de la un reactor cu diametrul de 85 mm la unul cu diametrul de 180 mm valorile corespunzătoare vitezei de 1,21 m/s au crescut şi chiar la o viteză de 0,8 m/s influenţa peretelui reactorului s-a făcut mai puţin simţită.

Trecerea de la un reactor cu diametrul de 180 la 240 mm prezintă mici diferenţe, şi extrapolările în continuare se pot face fără dificultăţi.

Acidul cianhidric este un compus termodinamic nestabil, iar existenţa sa la temperatura obişnuită se datoreşte, ca şi în cazul acetilenei, inerţiei legăturilor din moleculă. Din această cauză aducerea acidului cianhidric format în procesul de sinteză la temperaturi de 1 000°C, la domeniile temperaturilor joase, necesită trecerea cu rapiditate a unei zone de temperatură în care inerţia legăturilor în moleculă nu se manifestă în suficientă măsură şi, ca urmare, acidul cianhidric se descompune.

Această răcire se realizează într-un schimbător de căldură de construcţie specială care permite realizarea unei răciri rapide la diferenţe de temperatură de 700—800°C. Importantă în acest proces este limitarea răcirii pînă la temperaturi situate peste temperatura de rouă, deoarece în prezenţa apei condensate alcaline are loc hidroliza acidului cianhidric. Acest fenomen s-a manifestat cu multă intensitate la apariţia unor fisuri în schimbătorul de căldură, în care caz o cantitate importantă de apă pătrunde în fluxul gazos.

Ca rezultat al descompunerii unui kilogram de acid cianhidric, în elemente se degajă o mare cantitate de căldură, obţinîndu-se 830 l gaze. În cazul evoluţiei adiabatice a sistemului maximum de temperatură se atinge la 2 500°C. Ca urmare a acestor consideraţii, acidul cianhidric lichid ar putea fi socotit ca una dintre substanţele cele mai explozive. Nu este cotat ca atare din cauza vitezei reduse a reacţiei de descompunere (faţă de cele cu caracter exploziv) şi datorită faptului că nu are tendinţa evoluţiei spontane fără o amorsare printr-o explozie puternică sau o polimerizare preliminară.

Polimerizarea acidului cianhidric poate fi provocată de adaosul unor urme de compuşi alcalini sau la încălzire iniţiind reacţia de hidroliză, iar în soluţii apoase, polimerizarea decurge autocatalitic, catalizatorii fiind produse iniţiale de hidroliză.

Tabela 2

Nr. fiolelor	Concentrație HCN, g/l	Stabilizator adăugat	pH inițial al soluției	Alte adaosuri	Observații
Seria I					
1	28	—	4,60	—	Îmbrumat 24 de ore
2	35,9	—	4,50	—	Îmbrumat 24 de ore
4	28,0	HCl	2,00	—	Stabil peste 60 de zile
6	28	HCl	3,00	—	Stabil peste 60 de zile
7	28	HCl	3,5	—	Îngălbenit 3 zile
9	35,9	HNO_3	3,00	—	Stabil peste 60 de zile
11	35,9	HNO_3	4,00	—	Îngălbenit o zi
13	35,9	HNO_3	5,00	—	Îmbrumat o zi
14	35,9	H_2SO_4	2,00	—	Stabil peste 60 de zile
15	35,9	H_2SO_4	3,00	—	Stabil peste 60 de zile
16	35,9	H_2SO_4	3,5	—	Stabil peste 60 de zile
17	35,9	H_2SO_4	4,00	—	Îngălbenit 3 zile
19	35,9	—	8,00	KaOH	Precipitat brun 10 ore
22	35,9	—	8,00	NH_4OH	Precipitat brun 10 ore
22	35,9	—	8,00	NH_4OH	Îngălbenit o oră
Seria a II-a					
1	51,8	H_3PO_4	4,40	—	Îngălbenit 24 de ore
2	51,8	H_3PO_4	4,4	—	Îngălbenit 24 de ore
22	51,8	H_3PO_4	3,5	—	Îngălbenit 24 de ore
23	51,8	H_3PO_4	3,5	—	Îngălbenit 24 de ore
16	51,8	H_3PO_4	3,2	—	Îngălbenit 48 de ore
17	51,8	H_3PO_4	3,2	—	Îngălbenit 48 de ore
15	51,8	H_3PO_4	3,1	—	Îngălbenit 14 ore
14	51,8	H_3PO_4	3,1	—	Stabil peste 45 de zile
13	51,8	H_3PO_4	3,0	—	Stabil peste 45 de zile
12	51,8	H_3PO_4	3,0	—	Stabil peste 45 de zile
11	51,8	H_3PO_4	3,9	—	Stabil peste 45 de zile
10	51,8	H_3PO_4	2,9	—	Stabil peste 45 de zile

Seria a III-a

Nr. fiolelor	Normalit. sol. HCN	Stabilizat	pH inițial al soluției	Alte adaosuri	Observații
3	0,92	H_3PO_4	4,5	—	Îngălbenit 24 de ore
5	0,92	H_3PO_4	4,1	—	Stabil peste 30 de zile
6	0,92	H_3PO_4	4,0	—	Stabil peste 30 de zile
8	0,92	H_3PO_4	3,5	—	Stabil peste 30 de zile
1	0,92	$H_2C_3O_4$	4,3	—	Îngălbenit 24 de ore
2	0,92	$H_2C_3O_4$	4,0	—	Stabil peste 30 de zile
14	0,92	$H_2C_3O_4$	3,5	—	Stabil peste 30 de zile
10	0,92	H_3BO_3	4,5	—	Îngălbenit 48 de ore
11	0,92	H_3BO_3	4,4	—	Stabil peste 30 de zile
12	0,92	H_3BO_3	4,3	—	Stabil peste 30 de zile
16	1,13	CH_3COOH	4,3	—	Îngălbenit 48 de ore
17	1,13	CH_3COOH	4,1	—	Îngălbenit 48 de ore
18	1,13	CH_3COOH	3,8	—	Stabil peste 30 de zile
19	1,13	CH_3COOH	3,7	—	Stabil peste 30 de zile

Seria a IV-a

1	0,53	H_3PO_4	3,5	—	Stabil peste 10 zile
2	1,08	H_3PO_4	3,5	—	Stabil 20 de zile
3	1,40	H_3PO_4	3,5	—	Stabil peste 10 zile
6	0,53	H_3PO_4	4,0	—	Stabil peste 10 zile
7	1,08	H_3PO_4	4,0	—	Stabil peste 10 zile
8	1,40	H_3PO_4	4,0	—	Stabil peste 10 zile
11	0,53	H_3PO_4	4,1	—	Stabil peste 10 zile
13	1,40	H_3PO_4	4,1	—	Stabil peste 10 zile
18	0,53	H_3PO_4	4,3	—	Îngălbenit 24 de ore
20	1,40	H_3PO_4	4,3	—	Îngălbenit 24 de ore

Reacția de polimerizare prezintă caracteristicile tipice unei polimerizări anionice. În urma reacțiilor de polimerizare, unele produse rezultate s-au identificat ca: formiat de amoniu, polimeri solubili, probabil $NH_2 - CH = (CN)_2$, și un precipitat brun acid azulmic din care s-a separat și identificat un tetramer:

$$\begin{array}{l} H_2N - CH - CN \\ \quad\quad | \\ NH = CH - CN \end{array} \quad [23]$$

Pentru stabilirea compoziției acidului azulmic, s-a încercat prepararea lui în condiții deosebite, obținîndu-se compoziții mult diferite.

În urma studiului hidrolizei acide a acidului cianhidric [24] se afirmă că dintre acizi cei halogenați ar avea o influență catalitică mai mare, gradul de hidroliză crescînd cu creșterea concentrației de acid halogenat, probabil, ca urmare a creșterii numărului de molecule de acid halogenat nedisociat.

În legătură cu stabilitatea acidului cianhidric, se menționează părerea unor cercetători [25] care au

determinat că raportul celor doi izomeri tautomeri ai acidului cianhidric variază în funcție de metoda de preparare utilizată. Continuînd această idee, se afirmă că cei doi izomeri au stabilitate diferită și sarcina tehnicii ar fi utilizarea metodelor de fabricare în care rezultă izomerul cel mai stabil.

Sintetizînd principalele date, rezultă că polimerizarea acidului cianhidric se produce în medii alcaline în condițiile în care gradul de hidroliză crește și în cazul apariției acidului cianhidric nedisociat. Fiind un acid slab ($K = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$) soluțiile apoase chiar la diluții mari conțin molecule de acid nedisociat.

Polimerizarea acidului cianhidric poate fi evitată prin adăugarea unor substanțe stabilizatoare corespunzătoare, cum ar fi: acid oxalic, cloruri metalice și în special $ZnCl_2$, bioxid de sulf, esteri ai acidului clorocarbonic, cupru, nichel, cobalt și aliaje ale lor, care dau cu compușii azotului combinații complexe, dicloretilena, tricloretilena, tetracloretilena, cloroformul, esteri ai acizilor organici și anorganici, anhidrida acidului fosforic sau acid fosforic [26].

Conservarea acidului cianhidric în diferite faze ale procesului de separare a acestuia din amestecul de gaze obținut în sinteza din amoniac, metan și aer, realizat în instalația-pilot, s-a făcut prin procedee de stabilizare verificate prealabil în laborator.

În încercările efectuate, s-au utilizat soluțiile apoase de acid cianhidric și următorii stabilizatori: HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, H_3BO_4, a căror concentrație minimă necesară pentru stabilizare a fost urmărită pentru conservarea fără pericol în procesul de producție.

În tabela 2 sînt prezentate rezultatele unor experimentări ale căror condiții au fost următoarele:

Seria I și II temperatura 30°C, fiole din sticlă alcalină, durata de observație 60 zile.

Seria a III-a temperatura 30°C, fiole de sticlă neutră Turda, durata de observație 45 zile.

Seria a IV-a temperatura 30°C, fiole de sticlă neutră Turda, durata de observație 10 zile.

Conținutul unei probe a fost considerat nestabil, o dată cu schimbarea culorii soluției indicînd apariția unui produs de degradare.

Deși rezultatele experimentărilor au fost influențate de calitatea sticlei utilizate la înfiolare, s-au tras concluzii pentru fixarea unor limite de parametri în funcționarea instalației-pilot. Experimentările confirmă că stabilitatea soluțiilor de acid cianhidric este o funcție dependentă de concentrația ionilor de hidrogen. Și în seria a III-a de experimentări stabilizarea cu acid boric confirmă această dependență, domeniul de variație fiind însă decalat.

Constatarea poate fi explicată prin formarea unor soluții-tampon. Aceste determinări duc la concluzia practică care indică, în primul rînd, că contactul acidului cianhidric cu substanțe alcaline este nerecomandat și în special contactul prelungit al acidului cianhidric din gazele de reacție cu amoniacul nereacționat; din această cauză îndepărtarea amoniacului prin neutralizare este importantă. Frecvent aceasta se realizează cu o soluție de acid sulfuric cu un conținut ridicat de sulfat de amoniu la temperaturi de 80—90°C.

În procesul de neutralizare a amoniacului au fost observate descompuneri ale acidului cianhidric după reacția:

$$2\ HCN + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2\ CO + (NH_4)_2SO_4$$

favorizată de creșterea temperaturii și mărirea concentrației acidului sulfuric.

În experimentările efectuate s-a încercat cu succes neutralizarea amoniacului la temperaturi mai coborîte, deoarece descompunerile acidului cianhidric devin neglijabile. Acest sistem de lucru necesită completarea instalației cu o coloană de decontaminare a soluțiilor de sulfat de amoniu înainte de a fi prelucrate la sulfat de amoniu solid.

Fluxul gazos rezultat din reactorul de sinteză cu o compoziție volumetrică medie de: HCN 7,10%, NH_3 1,10%, CO_2 0,73%, CO 3,90%, O_2 0,25%, H_2 11,80%, CH_4 0,65%, H_2O 23%, restul fiind azot, după neutralizarea amoniacului se trece la coloana de absorbție a acidului cianhidric în apă. În acest proces de absorbție raportul coeficienților lui Henry asigură o bună separare a acidului cianhidric de bioxidul de carbon.

Studiile de stabilitate ale soluțiilor de acid cianhidric au indicat necesitatea adăugării unor stabilizanți, astfel încît *p*H-ul soluției de absorbție să fie sub 3,5. În aceste condiții atît procesul de absorbție cît și cel de distilare se realizează în bune condiții.

Distilarea soluțiilor diluate de acid cianhidric în scopul obținerii acidului cianhidric concentrat se poate realiza într-o coloană cu o înălțime redusă. Deosebit de importantă este în acest caz stabilizarea în partea superioară a coloanei, în care acidul cianhidric este concentrat.

Rezultatele generale obținute în experimentările instalației-pilot au creat posibilitatea punerii în funcțiune a unei instalații semiindustriale care funcționează în condiții bune.

Bibliografie

1. Rödiger, R. În: Chem. Techn. 10, 1958, p. 135.
2. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5, 1954, p. 631.
3. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5, 1954, p. 644.
4. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5, 1954, p. 643.
5. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5, 1954, p. 649.
6. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5, 1954, p. 637.
7. Klempt, W. În: Chem. Ing. Tech., 25, 1953, p. 18.
8. * * * Patent S.U.A. 290440, 1959.
9. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 5, 1954, p. 631.
10. * * * Patent S.U.A. 2831752, 1958.
11. Endter, F. În: Chem. Ing. Tech., 30, 1958, p. 305.
12. * * * În: Petr. Refiner, 42, 1963, p. 183.
13. Guibet, I. C. și Van Tiggelen, A. În: Revue Inst. Français du Pétrole, 18, 1963, p. 1 283.
14. Șerban, S. și Goidea, D. În: Rev. Chim., 16, 1965, p. 537.
15. Șerban, S., Goidea, D. și Anghel, N. În: Rev. Chim. 17, 1966, p. 460.
16. Maffezzoni, U. Comunicare la al XXIV-lea Congres internațional de Chimie industrială, Paris 1951. In: Chim. Ind. 34, 1952, p. 460.
17. S. Șerban, I. Tomescu, D. Goidea, D. Sandru, C. Hașdeu. Min. Ind. Chimice. Brevet al Republicii Socialiste România nr. 43261, 1961.
18. Andrussow, L. În: Chem. Ing. Techn., 27, 1955, p. 469; Angew. Chem., 66, 1954, p. 138; Bull. Soc. Chim. France, 1951, p. 45 și 981.
19. Chretien, A. și Thomas, A. În: Bull. Soc. Chim. France, 1948, p. 354.
20. Updegraff, N. În: Petrol Ref. 22, 1953, p. 1 963.
21. Bobkov, S. S. În: Him. Nauka i Prom., 2, 1957, p. 34.
22. Kazno Saski. În: Brevet japonez nr. 9126, 1959.
23. Masch, R. și Martin, M. În: J. Appl. Chem., 7, 1957, p. 5.
24. Krible, T. În: J. Am. Chem. Soc., 51, 1929, p. 3 368 și 55, 1953, p. 2 326.
25. Euclar, N. În: Rev. Fran. chim. des Pays-Bas, 42, 1923, p. 1 000 și 44, 1925, p. 889.
26. * * * Brevet german nr. 352979, 1922, nr. 435989, 1926, nr. 435714, 1926, nr. 447913, 1927, nr. 443741, 1927, nr. 517918, 1931, nr. 543211, 1932, nr. 703341, 1941.

F. Pană și L. Roman

Fabricarea gluconatului de sodiu prin oxidarea biochimică a glucozei

Prezenta lucrare a fost elaborată ca urmare a experimentărilor efectuate pentru obținerea gluconatului de sodiu prin oxidarea biochimică a glucozei într-o instalație semiindustrială construită special în acest scop la uzina de produse petrochimice « DERO »-Ploiești.

1. Importanța gluconatului de sodiu

Acidul gluconic și în special derivații săi, gluconatul de calciu și gluconatul de sodiu, sînt produse de o deosebită importanță, datorită numeroaselor aplicații pe care le au în cele mai variate domenii.

Inițial acidul gluconic a fost cunoscut în domeniul terapeutic, gluconatul de calciu constituind o formă asimilabilă și netoxică de calciu, majoritatea cercetărilor pentru fabricarea lui fiind întreprinse în acest scop.

Abia după circa 20 de ani de la apariția gluconatului de calciu ca produs comercial, s-a pus problema obținerii gluconatului de sodiu, ca urmare a observației lui Dvorkovitz [1], care arată că gluconatul de sodiu previne precipitarea calciului și a magneziului în soluții caustice de ape dure.

Diversitatea utilizărilor acidului gluconic și sărurilor sale derivă din proprietățile sale remarcabile, semnalate de o serie de cercetători: acțiune sechestrantă atît a lui cît și mai ales a sărurilor sale alcaline față de ionii metalici [1—4]; coroziune deosebit de redusă asupra metalelor [2]; netoxic [2,4].

Studiile privind acțiunea sechestrantă a gluconatului de sodiu, efectuate comparativ cu alți agenți, ca: sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic (E.D.T.A.), citrat de sodiu, tetrafosfat de sodiu, tripolifosfat de sodiu, față de diferiți ioni metalici, au demonstrat că acesta este un agent de sechestrare deosebit de eficace, în multe cazuri fiind superior EDTA. Se menționează în mod special eficacitatea sa ca agent de sechestrare față de ionii de calciu și magneziu în mediu alcalin și față de ionii de fier pe întreg domeniul de *p*H.

Acțiunea de sechestrare a gluconatului de sodiu se explică prin formarea unor chelați cu majoritatea metalelor, cei mai stabili fiind cei formați cu metalele de tranziție.

În ceea ce privește acțiunea corosivă foarte redusă a acidului gluconic, aceasta a fost demonstrată de studiul comparativ efectuat de Prescott și colaboratorii [2] cu acid acetic, acid formic, acid gluconic, acid glicolic, acid lactic și acid fosforic asupra aluminiului, alamei, cuprului, oțelului, metalului monel, oțelurilor inoxidabile și zincului.

Numeroasele aplicații ale gluconatului de sodiu semnalate în special în literatura de brevete au făcut obiectul unor studii detaliate. Se va cita numai studiul recent al lui Rémond [4], rezumîndu-se cîteva dintre cele mai reprezentative utilizări ale gluconatului de sodiu, și anume:

— În compoziția soluțiilor de spălare în industria alimentară [2, 4, 5, 6] și în industria textilă [2, 7] — — datorită acțiunii sale sechestrante față de ionii de calciu și magneziu — previne formarea depunerilor de piatră în soluții alcaline de ape dure. De asemenea, în industria berei și a laptelui previne precipitarea fierului provenit din corodarea utilajelor și depunerea pietrei.

— La îndepărtarea ruginii și la decaparea metalelor [4].

— În preparate pentru îndepărtarea vopselelor vechi [4].

— Ca inhibitor de coroziune pentru protejarea metalelor feroase și neferoase [8—11].

— În chimia analitică cantitativă [12].

— În băile de nichelare [13] și de cadmiere [14] pentru o creștere a luciului depunerii.

— În industria alimentară pentru conservarea grăsimilor și a produselor lactate [15].

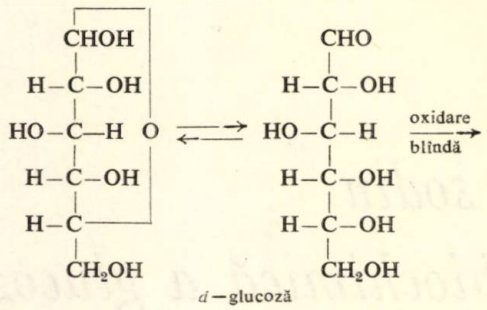
2. Fabricarea acidului gluconic

Acidul *D*-gluconic a fost preparat încă din 1870 de către Hlasiwetz și Habermann prin oxidarea glucozei sau a zahărului brut cu clor, izolîndu-se sub formă de sare de calciu și bariu.

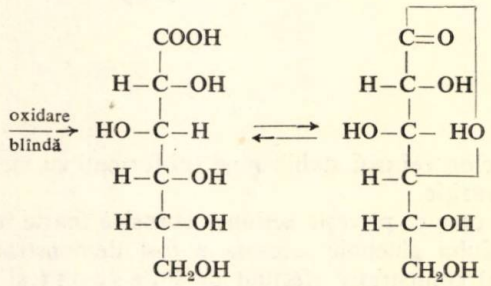
În 1878 Bontroux îl izolează în timpul fermentației lactice, pentru ca în 1922 Molliard [16]

să-l identifice ca rezultat al metabolismului ciupercilor.

Obținerea acidului gluconic constă în principiu în oxidarea blîndă a glucozei conform ecuației generale:



d—glucoză



acid *d*—gluconic

După modul cum este realizată această oxidare, s-au dezvoltat trei tipuri de metode: metode chimice, metode electrochimice, metode biochimice.

2.1. Oxidarea chimică a glucozei

Pentru realizarea acestei oxidări, în literatura de specialitate sînt descrise diferite procedee. Astfel, Ingles și Israël [17] au descris oxidarea glucozei cu ajutorul apei de brom sau de clor sau cu acid hipoiodos. Blair și Reevs [18] au folosit pentru oxidarea glucozei hipoiodit de hidroxiceluloză. Ulterior Okui [19] a prezentat o metodă de oxidare a glucozei în prezența unui catalizator de platină, metodă ce permite obținerea unui randament în acid gluconic de 30%.

2.2. Oxidarea electrochimică a glucozei

Se supune electrolizei o soluție de glucoză ce conține bromuri sau ioduri solubile [4]. Se formează electrolitic brom sau iod care sub formă de hipobromit sau hipoiodit servesc la oxidarea glucozei.

2.3. Oxidarea biochimică a glucozei

În metodele chimice și electrochimice de oxidare a glucozei se obțin randamente scăzute în acid gluconic, datorită reacțiilor secundare.

În prezent, procedeele biochimice sînt preferate celorlalte procedee, deoarece, pe de o parte, necesită investiții reduse, iar pe de altă parte se obțin randamente mari.

Pornind de la observațiile lui Molliard [16], care a semnalat apariția acidului gluconic în timpul cercetărilor pentru obținerea acidului citric și oxalic cu ajutorul unei culturi de *Aspergillus niger*, o serie de cercetători [20—23] au prezentat noi date privind obținerea acidului gluconic de fermentație. Acești autori au studiat obținerea acidului gluconic folosind culturi selecționate de *Aspergillus niger*, *Penicillium luteum purpurogenum* sau *Penicillium chrysogenum*. Autorii au prezentat date privind factorii care influențează procesul de fermentație, cum sînt agitarea și *p*H-ul, date obținute la scară de laborator sau în instalațiile semiindustriale.

Toate acestea indică neutralizarea acidului gluconic format cu ajutorul carbonatului de calciu și obținerea gluconatului de calciu.

Gluconatul de sodiu poate fi preparat din acid gluconic prin neutralizarea cu hidroxid de sodiu sau pornind de la gluconat de calciu prin acidulare cu acid sulfuric, filtrare pentru separarea sulfatului de calciu și neutralizare cu hidroxid de sodiu a acidului gluconic format.

Pentru evitarea acestor operații, R. H. Blom și colaboratorii [24] au neutralizat acidul gluconic obținut din fermentație, cu hidroxid de sodiu, pe măsura formării lui obținînd direct gluconat de sodiu. Articolul descrie pe larg instalația utilizată, rețetele de mediu de fermentație, precum și influența diferiților factori: debitul și presiunea de aer, agitarea, concentrația soluțiilor de glucoză, agentul antispumant etc.

Obținerea gluconatului de sodiu prin fermentație a mai fost studiată de un număr mare de autori și semnalată în diverse brevete și publicații.

3. Date experimentale

Avînd în vedere multitudinea de utilizări ale gluconatului de sodiu și în special obținerea unor detergenți condiționați cu gluconat de sodiu pentru diverse scopuri industriale, s-a pus problema fabricării în țară a acestui produs, pe scară industrială.

Din datele din literatura de specialitate rezultă că cele mai bune rezultate se obțin prin procedee biochimice folosind culturi de *Aspergillus niger*. Din aceste considerente, la uzina de produse petrochimice «DERO» s-a construit o instalație semiindustrială destinată obținerii gluconatului de sodiu de fermentație.

La baza proiectării instalației au stat datele din literatura de specialitate și adaptarea de către Institutul de cercetări chimico-farmaceutice (I.C.C.F.) [25] în fază de laborator a procesului tehnologic de obținere a gluconatului de calciu, pentru obținerea gluconatului de sodiu.

Instalația avea ca scop, pe de o parte, verificarea la scară industrială a parametrilor stabiliți de I.C.C.F., iar pe de altă parte să asigure în prima etapă necesarul de gluconat de sodiu tehnic pentru industria detergenților.

Materia primă folosită a fost glucoza tehnică solidă cu minimum 60% substanțe reducătoare. Microorganismul necesar oxidării a fost o tulpină selecționată de *Aspergillus niger* utilizată și în cazul obținerii gluconatului de calciu [25].

Cultura sporulată de *Aspergillus niger* a fost furnizată de I.C.C.F. care a întreținut-o prin trecere pe mediu de must de malț și agar-agar la intervale de 3—6 luni și conservare la temperatura camerei și la loc uscat.

Ca rețetă de mediu de fermentație s-a folosit cea indicată în literatura de specialitate [24], din care

s-a eliminat ureea [25], ca antispumant adoptîndu-se ulei comestibil. Rețeta este următoarea:

— Glucoză tehnică (exprimată în substanțe reducătoare)	20%
— Extract de porumb (ca atare)	0,4%
— Sulfat de magneziu	0,02%
— Fosfat monopotasic	0,02%
— Fosfat diamoniacal *	0,04%
— Ulei comestibil	0,1%
— Acid sulfuric și hidroxid de amoniu pentru corectarea *p*H-ului la 4,5	
— Apă	

În această rețetă extractul de porumb și sărurile minerale au rolul de substanțe nutritive pentru dezvoltarea microorganismului.

Pentru însămînțarea mediului de fermentație s-au folosit două metode:

— Însămînțarea cu cultură sporulată.

— Însămînțarea cu material micelian.

În cazul însămînțării cu cultură sporulată, s-au folosit în medie 1—2 baloane Erlenmayer la 200 l mediu de fermentație.

În cazul celei de-a doua metode, pentru însămînțarea șarjelor s-a folosit microorganismul într-o anumită fază de dezvoltare (miceliu).

Pentru dezvoltarea miceliului de microorganism s-a folosit mediul menționat, care s-a însămînțat tot cu o cultură sporulată. Faza de creștere a inoculului micelian a fost considerată terminată atunci cînd microorganismul s-a prezentat sub formă de fulgi (microscopie sub formă de hife împîslite), iar *p*H-ul mediului a început să scadă simultan cu scăderea concentrației glucozei. În acest caz raportul de însămînțare a fost de 1/3—1/4, condiționat de capacitatea autoclavei de preparare a inoculului micelian.

Evoluția reacției de oxidare s-a urmărit prin scăderea conținutului de glucoză în masa de reacție.

Acidul gluconic format s-a neutralizat periodic cu hidroxid de sodiu soluție de 30—40%.

3.1. Aparatură

Schema instalației utilizate la obținerea gluconatului de sodiu este redată în figura 1.

Fermentația s-a realizat în două autoclave cu capacități utile, respectiv de 500 l *10* și 2 500 l *12* construite din oțel inoxidabil Cr — Ni (V2A). Autoclava *10* s-a folosit și pentru prepararea inoculului micelian.

Fermentatoarele sînt prevăzute cu manta de încălzire (cu abur) sau răcire (cu apă), agitator mecanic de tip turbină cu 120, respectiv 100 rot/min. În cazul fermentatorului *12*, pentru îmbunătățirea agitării s-au montat în adîncime trei turbine pe același ax și două rînduri de șicane pe pereți. De asemenea fermentatoarele sînt prevăzute cu barbotoare inelare de aer montate sub turbină, conductă de alimentare cu mediu de fermentație și sodă caustice, conducte de ieșire a aerului și de golire, ștuțuri de probe și de însămînțare.

Toate racordurile montate pe autoclavă cu excepția conductei de sodă caustică sînt prevăzute cu injecții de abur direct pentru sterilizare.

Aerul comprimat necesar procesului a fost produs de compresorul *3* și purificat prin trecerea prin filtrul general *8* umplut cu vată de sticlă și prin filtrele individuale respective *9* și *11* umplute cu straturi alternative de vată de sticlă și cărbune activ granulat. Filtrele individuale sînt prevăzute cu manta de abur și injecții de abur direct pentru sterilizare.

Debitele de aer au fost măsurate cu ajutorul rotametrelor *R. 1* și *R. 2*, iar temperatura în timpul fermentației reglată automat.

3.2. Modul de lucru

Mediul de fermentație a fost preparat în vasul *2* prin dizolvarea glucozei în apă fierbinte la 70—80°C și prin adăugarea extractului de porumb și a sărurilor minerale. *p*H-ul mediului s-a ajustat la 4,5 cu acid sulfuric sau hidroxid de amoniu.

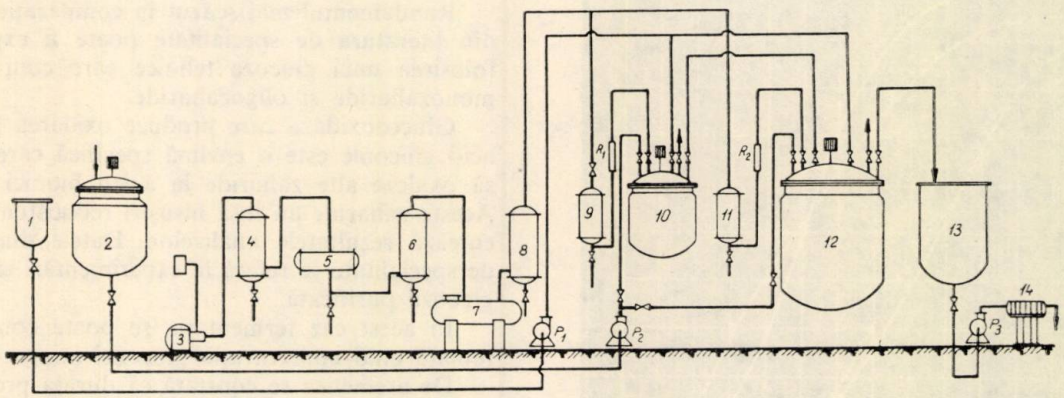


Fig. 1.

1 — vas de măsură pentru sodă caustică; *2* — vas de preparare a mediului de fermentație; *3* — compresor de aer; *4* — separator de ulei; *5* — răcitor; *6* — separator de picături de apă; *7* — vas-tampon pentru aer comprimat; *8* — filtru general de aer; *9* — filtru individual de aer; *10* — autoclavă pentru prepararea inoculului micelian; *11* — filtru individual de aer; *12* — fermentator; *13* — vas-tampon pentru soluție de gluconat de sodiu; *14* — filtru presă; *R1* și *R2* — rotametre de aer; *P1*, *P2* și *P3* — pompe.

* În lipsă de fosfat diamoniacal în mediu s-au introdus cantitățile echivalente de acid fosforic și hidroxid de amoniu.

Tabela 1

Sarja nr.	Volumul mediului de fermentație, l	Agitare, rot/min	Temperatură, °C	Presiune, kgf/cm²	Debit aer, m³/h	Material de însămînțat	Glucoză inițială, %	Glucoză finală, %	Gluconat de sodiu, %	Timp de fermentație, h
1	500	120	35±1	2	50	cultură sporulată	20,8	1,5	18,7	47
2	2 000	100	35±1	2	150	cultură sporulată	21,2	1,3	19,5	44
3	2 000	100	35±1	2	150	cultură sporulată	22,7	1,5	20,0	45
4	2 500	100	35±1	2	200	material micelian	19,2	1,06	17,4	34
5	2 500	100	35±1	2	200	material micelian	20,2	1,6	18,3	33

Masa de reacție astfel preparată se trece într-unul din fermentatoare, sterilizat în prealabil, timp de 30 min la 120°C. Se adaugă antispumantul și se sterilizează apoi fermentatorul cu mediu, aducîndu-l întîi la fierbere prin încălzire cu abur indirect și apoi cu abur direct timp de 30 min la 110°C. Se răcește apoi mediul la 35°C și se corectează *p*H-ul la 6,5—7,0 și apoi se însămînțează în mod steril cu o cultură sporulată sau cu inocul micelian. După însămînțare se începe admisia aerului.

În cazul însămînțării cu culturi sporulate după circa 10 ore, sau în cazul însămînțării cu material micelian după circa 4 ore, perioade necesare germinării și dezvoltării microorganismului, se recoltează în mod steril probe din 3 în 3 ore și se determină următoarele caracteristici: *p*H-ul mediului; aspectul microorganismului, concentrația glucozei.

După fiecare probă se corectează *p*H-ul mediului la 6—6,5 cu soluție de hidroxd de sodiu de 30—40%.

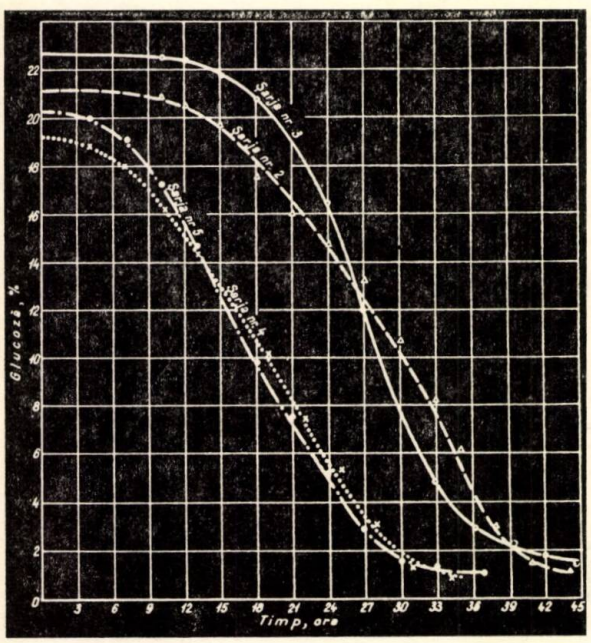


Fig. 2. Variația concentrației glucozei la diverse perioade de fermentație.

3.3. Discuția rezultatelor

În tabela 1 sînt prezentați parametrii și rezultatele șarjelor efectuate de autori conform celor descrise.

Pentru șarjele 2—5 efectuate în același fermentator s-au putut reproduce aceleași condiții și s-au determinat vitezele de reacție prin urmărirea variației concentrației glucozei la diverși timpi de fermentație. Rezultatele sînt reproduse în figura 2.

În cazul șarjelor însămînțate cu culturi sporulate regimul normal de oxidare se instalează după o perioadă de circa 15—18 ore. Scurtarea acestei faze de lag a microorganismului s-a realizat prin însămînțarea cu materialul micelian. Utilizînd această tehnică de lucru faza de lag a microorganismului a fost de 6—10 ore, realizînd astfel o reducere a perioadei de fermentație de 10—12 ore.

Folosirea metodei de însămînțare cu material micelian este adecvată pentru obținerea gluconatului de sodiu la scară industrială, deoarece pe lîngă o scurtare apreciabilă a timpului de fermentație se realizează și un consum mai redus de material sporulat.

Studiind curbele din figura 2 se observă că reacția de oxidare se produce cu un grad de transformare de circa 80—90%.

Randamentul mai scăzut în comparație cu datele din literatura de specialitate poate fi explicat prin folosirea unei glucoze tehnice care conține și alte monozaharide și oligozaharide.

Glucozoxidaza care produce oxidarea glucozei la acid gluconic este o enzimă specifică care nu poate să oxideze alte zaharide la acizii bionici respectivi. Aceste zaharide au însă însușiri reducătoare și influențează rezultatele analizelor. Datele din literatura de specialitate se referă la experimentări efectuate cu glucoză purificată.

În acest caz fermentația se poate considera terminată cînd concentrația glucozei atinge 2%.

De asemenea se constată că durata procesului de fermentație a fost în medie cu 8—10 ore mai mare decît cea raportată de diferiți cercetători. Aceasta se datorește probabil faptului că în lipsa unui regulator automat de *p*H (*p*H-metru regulator) acidul gluconic s-a neutralizat numai periodic la circa 3 ore, ceea ce a dus la oscilații mari de *p*H, care au influențat negativ procesul și activitatea microorganismului. Cum *p*H-ul optim recomandat de literatura de specia-

litate [24] este 6,0—6,5, este necesară neutralizarea continuă prin măsurarea și reglarea automată a *p*H-ului în fermentator.

În cursul experimentărilor, datorită unor greșeli de operare, s-au înregistrat cazuri de infectare a mediului de reacție cu microorganisme străine (drojdii), reacția decurgînd în sensul unei fermentații alcoolice. Șarjele au putut fi recondiționate prin sterilizare la 110°C timp de o oră, răcire și reînsămînțare cu microorganism selecționat.

4. Concluzii

Din experimentările efectuate se impun următoarele concluzii:

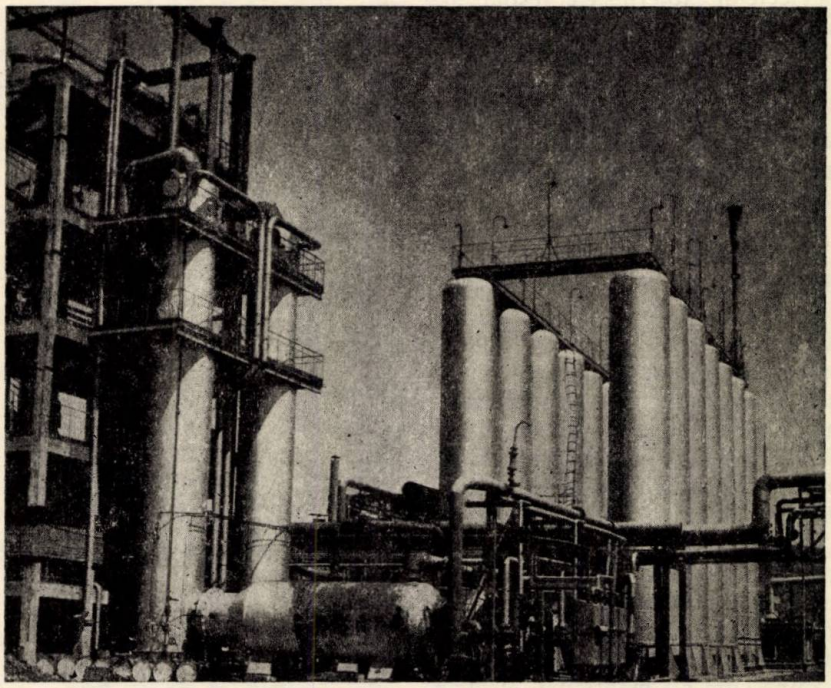
— Rezultatele experimentărilor sînt comparabile cu cele obținute în laborator sau furnizate de literatura de specialitate. S-au verificat astfel pe o instalație parametrii stabiliți în fază de laborator de către I.C.C.F. Procesul tehnologic este susceptibil de a fi perfecționat în special în ceea ce privește ameliorarea timpului de fermentație. Aceasta se va putea realiza, pe de o parte, prin reglarea automată a *p*H-ului, iar pe de altă parte prin îmbunătățirea agitării, factor deosebit de important în procesele de fermentație aerobă.

— S-a demonstrat posibilitatea recondiționării unor șarje infectate cu enzime străine, cu pierderi neglijabile de materie primă.

— Procedeul fiind simplu, iar microorganismul rezistent la infecții, obținerea industrială a gluconatului de sodiu tehnic prin fermentație este economică.

Bibliografie

1. Dvorkovitz, V., Hawley, T. G. Brevet S.U.A. 2584017, 1952.
2. Prescott, F. J., Shaw, J. K., Bilello, J. P. În: Ind. Eng. Chem., 45, 1953, p. 338.
3. Mehltretter, C. L., Alexander, B. N., Rist, C. E. În: Ind. Eng. Chem., 45, 1953, p. 2 782.
4. Rémond, J. În: Rev. Prod. Chim., 1965, p. 91 și 149.
5. Benk, E. În: Seifen, Öle. Fette. Wachse, 78, 1952, p. 13.
6. Downey, T. A. și Mc. Callion, J. J. În: Soap. Chem. Spec, 35, nr. 10, 1959, p. 45.
7. American Enka Corp. Brevet S.U.A. 2922728, 1960.
8. Betz, B. H. și Betz, L. B. Brevet S.U.A. 2529178, 1950.
9. Colonial Alloys Co. Brevet S.U.A. 2550328, 1959.
10. Kurita, Ind. Co. Brevet japonez 4463, 1959.
11. Hiyama, M. și Tomiyama, S. Brevet japonez 12919, 1960.
12. Proctor, J. S. și Farwell, D. C. În: Anal. Chem., 33, 1961, p. 1 286.
13. General American Transportation. Brevet S.U.A. 2935425, 1960.
14. Poor and Co. Brevet S.U.A. 2485564, 1949.
15. E. J. Du Pont de Nemours and Co. Brevet S.U.A. 2927082, 1960.
16. Molliard, G., În: C. R., 174, 1922, p. 881 și 174, 1924, p. 41.
17. Ingles, O. G. și Israël, G. C. În: J. Chem. Soc., 1949, p. 1 213.
18. Blair, M. G. și Reevs, R. E. În: J. Am. Chem. Soc. 74, 1952, p. 2 622.
19. Okui, S. În: J. Pharm. Soc. Japan, 74, 1954, p. 1 395.
20. May, O. E., Herrick, H. T., Moyer, A. J. și Helbach, R. În: Ind. Eng. Chem. 21, 1929, p. 1 198.
21. May, O. E., Herrick, H. T. și Wells, P. A. În: Ind. Eng. Chem., 26, 1934, p. 576.
22. Herrick, H. T., Helbach, R. și May, O. E. În: Ind. Eng. Chem., 27, 1935, p. 681.
23. Wells, P. A., Moyer, A. J., Stubbs, J., Herrick, H. T. și May, O. E. În: Ind. Eng. Chem., 29, 1937, p. 635.
24. Blom, R. N., Pfeifer, V. P., Moyer, A. J., Traufler, D. H., Conway, H. F., Crocker, C. K., Farison, R. F. și Hannibal, D. V. În: Ind. Eng. Chem., 44, 1952, p. 435.
25. Vasilescu, I. și Vociu, M. Proces tehnologic de obținere a gluconatului de calciu, I.C.C.F., București.



Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej. Instalația de gaz inert și aer comprimat de la fabrica de fenol-acetonă.

S. Solacolu şi P. Baltă

EFECTELE TERMICE ALE STRUCTURILOR VITROASE *

Conform concepţiilor autorilor, sticlele şi în particular zgurele de furnal înalt granulate pot conţine, în funcţie de compoziţia lor, mai multe tipuri de structuri vitroase care influenţează sensibil proprietăţile lor. În lucrările anterioare [1, 2, 3] s-a stabilit că structurile vitroase prezente în diferite subsisteme ale sistemului cuaternar MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2 pot fi active sau mai puţin active din punct de vedere chimic. Ca urmare prezintă un deosebit interes teoretic şi practic găsirea unei metode de punere în evidenţă a diferitelor tipuri de structuri vitroase existente în probele studiate.

În prezent nu există metode care să permită realizarea dezideratului menţionat. Ţinînd seamă că la cristalizarea sticlelor are loc degajarea surplusului de energie caracteristică structurilor vitroase faţă de cele cristaline, s-a considerat util să se studieze posibilitatea identificării structurilor vitroase cu ajutorul analizei termice diferenţiale. Este de aşteptat ca mărimea şi poziţia efectelor exotermice corespunzătoare cristalizării să fie influenţate atît de natura structurilor vitroase cît şi de gradul lor de ordonare. Variaţia aspectului curbelor de analiză termică diferenţială a sticlelor în funcţie de compoziţia lor chimică şi de unele tratamente termice a fost observată în decursul timpului de o serie de cercetători [4, 5, 6, 7], fiind corelate în mod logic cu transformările structurale care au loc în sticle. Unele lucrări din anul 1965 [8, 9] indică posibilitatea stabilirii cu ajutorul analizei termice diferenţiale a unor temperaturi caracteristice sticlelor: temperatura de înmuiere, de rigidizare, de cristalizare.

În cazul zgurelor de furnal înalt s-a încercat utilizarea analizei termice diferenţiale pentru aprecierea proprietăţilor hidraulice. Rezultatele prezentate în lucrările publicate [10, 11, 12, 13, 15] arată că nu există o legătură simplă între numărul şi mărimea efectelor termice, pe de o parte, şi proprietăţile hidraulice ale zgurelor, pe de altă parte. Unii autori [14] ajung chiar la concluzia că nu există nici o legătură între aspectul curbelor ATD şi diferitele proprietăţi ale zgurelor. Aceste concluzii pot fi înţelese dacă se ţine seama că în toate lucrările citate s-a lucrat pe zgure industriale complexe şi că, aşa după cum s-a menţionat, efectele termice mai depind şi de alţi factori care nu au fost luaţi în considerare în studiile efectuate pe zgure.

Ţinînd seama de posibilităţile pe care le oferă ATD de a obţine informaţii asupra unor transformări structurale ce se petrec în sticle şi asupra tipurilor de structuri vitroase existente, autorii au iniţiat studii sistematice în acest sens începînd din anul 1963.

Modul de lucru

Analiza termică diferenţială a fost efectuată cu ajutorul unui aparat complet automatizat. Viteza de încălzire a cuptorului poate fi reglată între 5 şi 20°C/min, iar cuptorul cu rezistenţă de canthal poate atinge

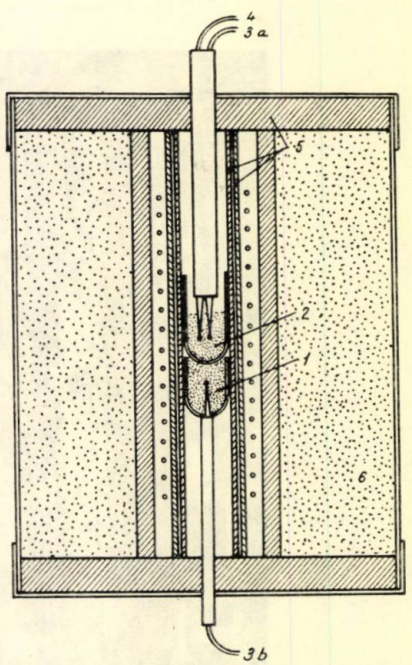


Fig. 1. Secţiune prin cuptorul pentru analiză termică diferenţială:

1 — creuzet cu substanţă inertă; *2* — creuzet cu substanţă de analizat; *3*, *a* şi 3, *b* — cele două jumătăţi ale termocuplului diferenţial; *4* — termocuplu pentru măsurarea temperaturii; *5* — piese ceramice; *6* — pulbere termoizolantă.

* Lucrare comunicată la a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, iunie 1966.

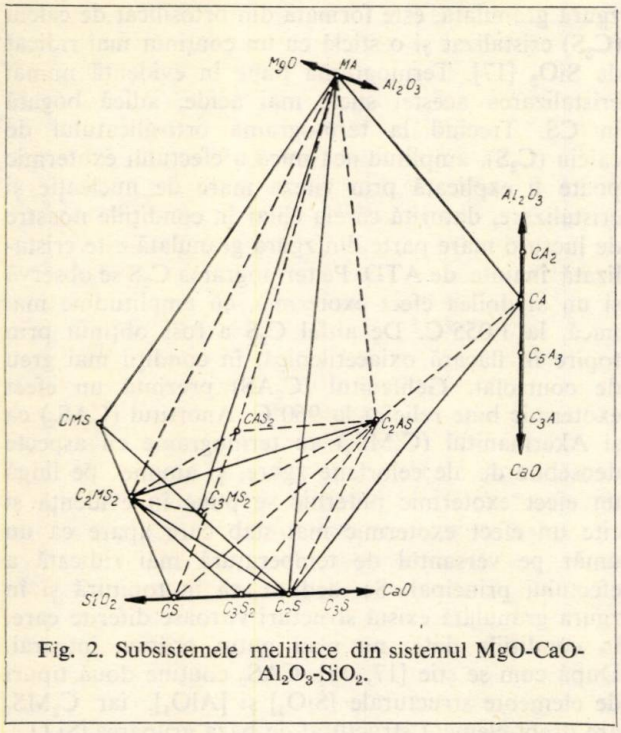


Fig. 2. Subsistemele melilitice din sistemul MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2.

1 200°C. Înregistrarea curbelor de variație a temperaturii și a efectului termic se face pe hîrtie fotografică. Pentru a se evita blocarea termocuplurilor în creuzet datorită sinterizării sau topirii sticlei analizate, creuzetele au fost dispuse pe verticală, așa cum se arată în figura 1, în așa fel încît la terminarea determinării termocuplurile pot fi extrase din creuzet înainte de solidificarea conținutului.

Sticla de analizat se introduce sub formă de pulbere cu granule sub 0,06 mm, cîntărindu-se 1 g, iar substanța de referință este Al_2O_3. Ținînd seama că poziția și mărimea efectelor termice depind și de viteza de ridicare a temperaturii, toate determinările s-au efectuat cu o viteză de creștere a temperaturii de 10°C/min.

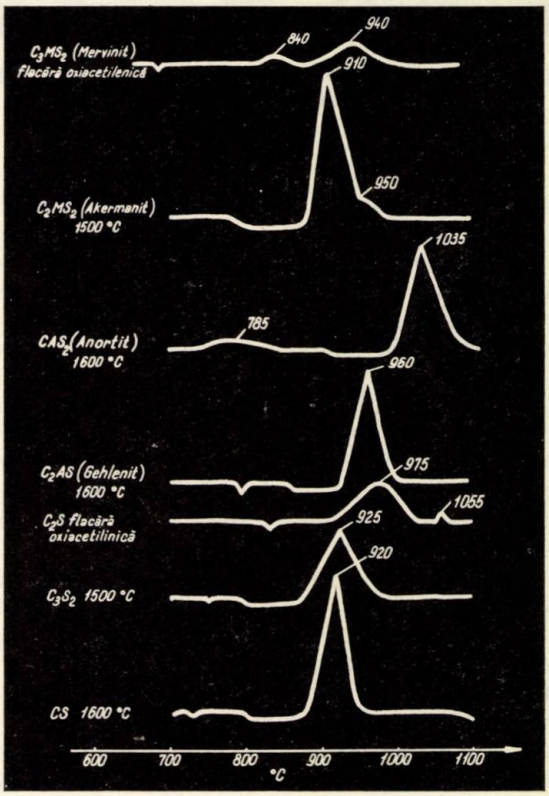
Zgurele sintetice avînd compoziții corespunzătoare unor compuși chimici din sistemul cuaternar CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 au fost preparate din oxizi sau carbonați puri. Amestecurile au fost topite într-un cuptor electric cu rezistență de grafit (tip Tammann), iar granularea s-a făcut prin turnarea topiturii în apă. Unele compoziții mai refractare au fost topite în flacără oxiacetilenică.

Efectele termice ale structurilor vitroase corespunzătoare unor compuși din sistemul CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2

Ținînd seama de dificultățile întîmpinate în lucrările menționate, la interpretarea și utilizarea termogramelor s-a început prin studierea unor compoziții simple corespunzătoare compușilor chimici din sistemul cuaternar CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2. Au fost aleși compușii chimici din subsistemele melilitice (fig. 2) în care se încadrează majoritatea zgurelor industriale de bună calitate. Compozițiile au fost topite la temperaturi depășind cu cîteva zeci de grade temperaturile de topire ale compușilor respectivi, iar compozițiile cu temperaturi de topire prea ridicate au fost topite în flacără oxiacetilenică. Termogramele celor șapte compoziții studiate sînt prezentate în figura 3. Au fost reprezentate numai porțiunile curbelor corespunzătoare temperaturilor înalte, deoarece sub 650°C nu apar nici un fel de efecte termice. Toate termogramele prezintă 1—2 efecte endotermice și 1—2 efecte exotermice. Vîrful endotermic puțin pronunțat care apare pe unele termograme la temperaturile cele mai joase (685—830°C) poate fi atribuit descompunerii unor compuși hidratați formați în timpul granulării. Acest efect nu a format obiectul unor preocupări speciale. Efectul endotermic de amplitudine redusă, dar prelungit pe 80—100°C, la temperaturi variabile în funcție de compoziție, este atribuit transformărilor structurale ce au loc în sticle la temperaturi la care viscozitatea este destul de redusă pentru a le permite. Pe baza acestui efect, unii cercetători [8, 9] au stabilit posibilitatea determinării prin ATD a temperaturii de înmuiere a sticlei și a intervalului de rigidizare.

Efectele exotermice corespund cristalizării sticlei. Conform concepțiilor autorilor, precum și ale altor cercetători [6, 16], structura celor mai multe topituri, în vecinătatea temperaturii de topire, este apropiată de structura cristalului ce se formează din ea la răcire, cuprinzînd aceleași grupări de particule cu deosebirea că lipsește ordinea la distanță. Fac excepție substanțele care la topire se descompun (topire incongruentă) rezultînd un solid și un lichid de alte compoziții decît cea inițială. La «înghețarea» topiturii prin răcire bruscă se obține o sticlă care are

Fig. 3. Termogramele sticlelor de compoziția unor compuși chimici din sistemul MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2.



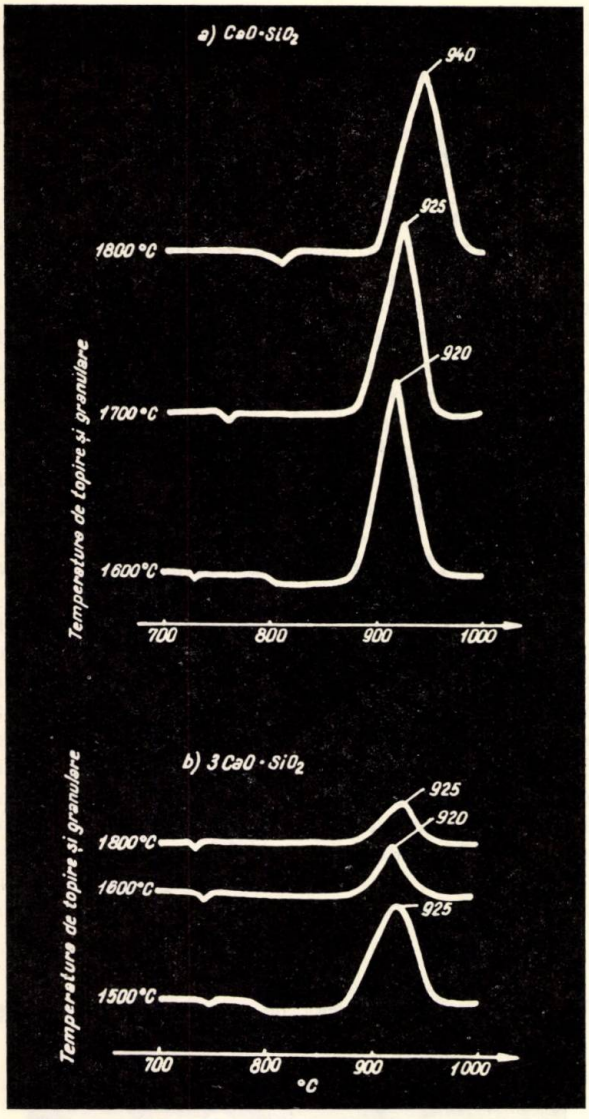


Fig. 4. Termogramele probelor de compoziția CS și C_3S_2 topite între 1 500 și 1 800°C.

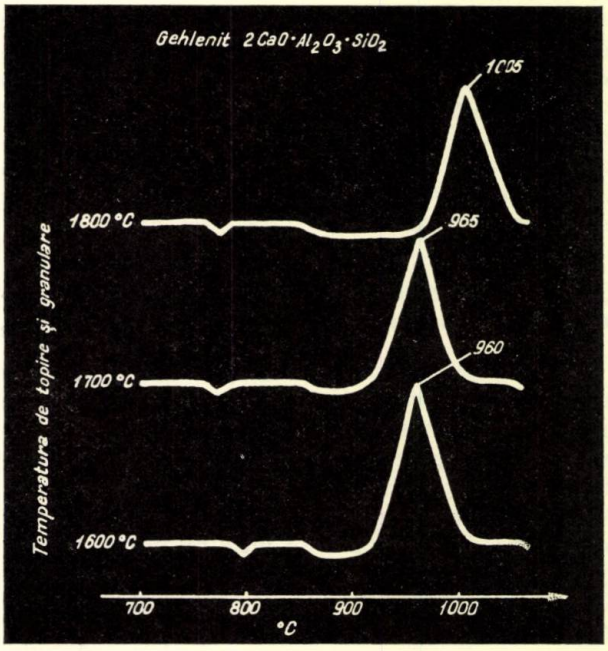
practic aceeași structură ca a topiturii din care provine. Ordonarea acesteia poate continua numai la o temperatură suficient de ridicată la care valoarea viscozității permite rearanjarea grupărilor de particule într-o rețea cristalină. Maximele exotermice de pe termogramele din figura 3 (tempeaturile der cristalizare), corelate cu temperaturile de fuziune ale materialelor respective, indică faptul că această rearanjare are loc la o temperatură aproximativ egală cu 0,6 Tf. Așa cum era de așteptat, rezultă o legătură evidentă între temperatura maximului efectului exotermic și temperatura de fuziune, respectiv natura și tăria legăturilor chimice.

Termograma metasilicatului de calciu (CS) pune în evidență un efect exotermic puternic care indică prezența unei mari cantități de sticlă care cristalizează rapid. În cazul pirosilicatului de calciu (C_3S_2) se constată că efectul exotermic este mai mic, dar la aceeași temperatură ca și în cazul metasilicatului de calciu. Faptul se poate explica prin topirea incongruentă a acestui compus, așa încît topitura, respectiv zgura granulată, este formată din ortosilicat de calciu (C_2S) cristalizat și o sticlă cu un conținut mai ridicat de SiO_2 [17]. Termograma pune în evidență numai cristalizarea acestei sticle mai acide, adică bogată în CS. Trecînd la termograma ortosilicatului de calciu (C_2S), amplitudinea mică a efectului exotermic poate fi explicată prin viteza mare de nucleație și cristalizare, datorită căreia chiar în condițiile noastre de lucru o mare parte din zgura granulată este cristalizată înainte de ATD. Pe termograma C_2S se observă și un al doilea efect exotermic, cu amplitudine mai mică, la 1 055°C. De altfel C_2S a fost obținut prin topire în flacără oxiacetilenică, în condiții mai greu de controlat. Gehlenitul (C_2AS) prezintă un efect exotermic bine reliefat la 960°C. Anortitul (CAS_2) ca și Akermanitul (C_2MS_2) au termograme cu aspecte deosebite de ale celorlalte zgure, și anume: pe lîngă un efect exotermic puternic se pune în evidență și cîte un efect exotermic mai slab care apare ca un umăr pe versantul de temperatură mai ridicată a efectului principal. Se deduce că în topitură și în zgura granulată există structuri vitroase diferite care, în condițiile date, nu s-au putut ordona integral. După cum se știe [17, 18], CAS_2 conține două tipuri de elemente structurale [SiO_4] și [AlO_4], iar C_2MS_2 are drept element structural de bază gruparea [Si_2O_7], putînd da ioni complecși de forma $[Mg_2Si_4O_{14}]^{8-}$ cu Ca^{2-} coordinat cu opt ioni de oxigen și plasat între straturile rețelei bidimensionale.

Mervinitul (C_3MS_2) prezintă două efecte exotermice distincte, însă cu amplitudini mici.

Faptul că unele compoziții au vîrful exotermic la temperaturi foarte apropiate ar putea fi explicat prin existența unor elemente structurale de același tip. Astfel, CS (efect termic la 920°C) și C_2MS_2 (efect termic la 910°C), avînd o concentrație de oxizi alcalinoteroși între 50 și 60 procente molare, trebuie să conțină, conform concepțiilor actuale [19, 20], ele-

Fig. 5. Termogramele probei de compoziția C_2AS.



mente structurale sub formă de inele și lanțuri. C_2S și C_3MS_2 care, avînd peste 60 procente molare oxizi alcalinoteroși, trebuie să conțină lanțuri de tetraedri [SiO_4] au maxime exotermice respectiv la 975 și 940°C. CAS_2 și C_2AS trebuie tratați separat, deoarece Al_2O_3 are în structură un rol asemănător cu al SiO_2. Se observă că o dată cu creșterea conținutului în CaO (deci de la CAS_2 la C_2AS) scade temperatura maximului efectului termic.

Cele menționate demonstrează că între aspectul termogramei și structura sticlei respective există o legătură strînsă a cărei înțelegere poate duce la rezultate interesante.

Influența temperaturii de topire și granulare

Punerea în evidență a transformărilor structurale care se produc o dată cu modificarea temperaturii de topire și granulare prezintă un deosebit interes teoretic și practic. Autorii, precum și numeroși alți cercetători consideră că, pe măsură ce crește temperatura, structura topiturii se poate modifica atît prin afînarea ei (creșterea concentrației de goluri) cît și prin modificarea elementelor structurale componente în sensul fragmentării inelelor și lanțurilor, al disocierii ionilor complecși etc. Sprijinirea acestei concepții prin date experimentale este însă extrem de dificilă cu metodele actuale. Din punct de vedere practic, existența unor astfel de transformări structurale ar aduce o explicație mai profundă modificărilor în proprietățile unor zgure industriale în funcție de temperatura de topire și de granulare, observate de unii cercetători [21, 22, 23].

Pentru a explora posibilitățile analizei termice diferențiale în această direcție, unele dintre compozițiile menționate, precum și o zgură industrială au fost topite și granulate la mai multe temperaturi care diferă între ele cu circa 100°C.

În figura 4 se prezintă termogramele obținute pe probele avînd compoziția CS și C_3S_2 topite între 1 500 și 1 800°C. Se constată existența unor modificări pe termograme o dată cu creșterea temperaturii de topire. Astfel, efectul endotermic (între 800 și 875°C) bine vizibil la probele topite la temperaturi joase nu mai apare pe termogramele probelor topite la temperaturi ridicate. Amplitudinea efectelor exotermice scade o dată cu creșterea temperaturii de topire mai vizibil în cazul C_3S_2. La CS se observă tendința de deplasare a maximelor exotermice spre temperaturi mai ridicate, mai pronunțată la proba topită la 1 800°C.

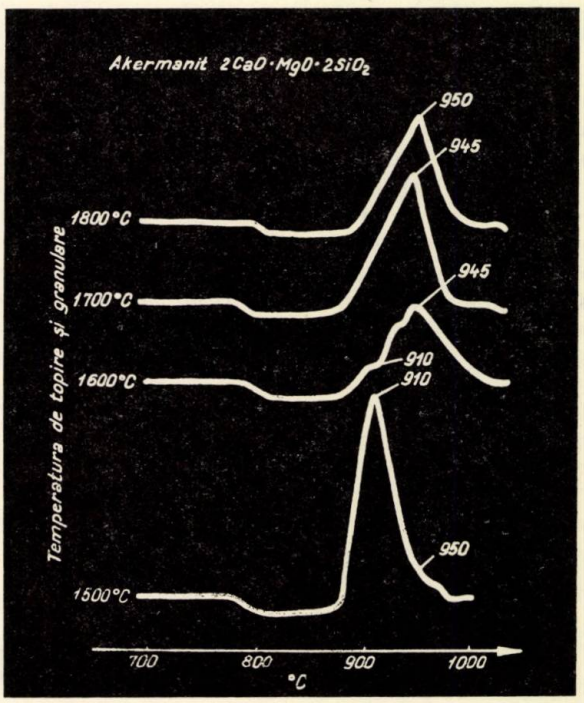
Această tendință se observă clar și în cazul probelor de compoziția C_2AS (fig. 5), la care, în plus, se constată și o extindere a efectului endotermic de la circa 75°C (850—925°C) la probele topite la 1 600 și 1 700°C pînă la circa 125°C (850—975°C) la proba topită la 1 800°C.

Deși în prezent nu este încă posibilă explicarea tuturor acestor modificări observate pe termograme, este neîndoielnic faptul că ele reflectă transformările structurale care s-au produs în topitură și s-au fixat în zgura granulată. Deplasarea maximelor, de exemplu, ar putea fi explicată prin dezordonarea mai avansată a structurii datorită agitației termice mai energice. Din această cauză, în condițiile în care decurge ATD, rearanjarea elementelor structurale într-o rețea cristalină, implicînd deplasări mai complicate, necesită o viscozitate mai redusă și deci o temperatură mai ridicată. În mod asemănător s-ar putea explica și scăderea amplitudinii maximelor.

Trecînd la Akermanit (fig. 6) se constată un fenomen și mai interesant. Termograma probei topite la 1 500°C prezintă un efect exotermic pronunțat la 910°C și un umăr slab la 950°C. La proba topită la 1 600°C maximumul de la 910°C a scăzut foarte mult, transformîndu-se într-un umăr, iar la 945°C a apărut un efect exotermic bine dezvoltat, care la proba de la 1 700°C devine și mai mare, în timp ce umărul de la 910°C dispare complet. Rezultă că are loc o modificare a tipului structurii vitroase într-un anumit interval de temperatură, existînd în topitură un echilibru între două structuri. Acest fenomen prezintă o deosebită importanță teoretică și va fi urmărit în continuare pentru a se obține informații cît mai complete asupra naturii transformărilor care au loc.

În figura 7 se prezintă termogramele obținute pe probe dintr-o zgură industrială (de Hunedoara) retopite la diferite temperaturi. Se constată numeroase modificări pe termograme în funcție de temperatura de topire. La 1 400°C se observă numai două efecte endotermice slabe și două efecte exotermice bine reliefate. S-ar putea menționa și un fel de pantă exotermică între 1 000 și 1 075°C fără nici un relie pe ea. La 1 500°C curba se complică și, pe măsură ce se trece la probele topite la temperaturi mai mari, se constată lărgirea și adîncirea efectului endotermic dintre 775 și 875°C, tendința de uniformizare a celor două maxime exotermice inițiale și apariția

Fig. 6. Termogramele probelor de compoziția C_2MS_2.



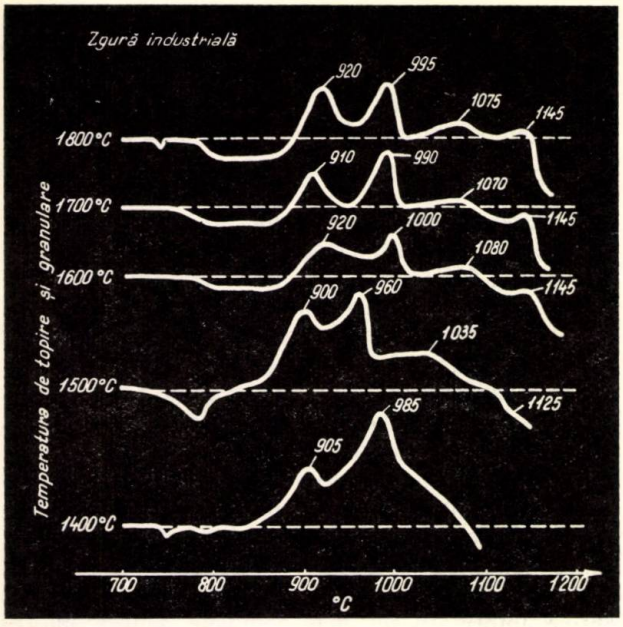


Fig. 7. Termogramele unei zgure industriale.

din ce în ce mai pronunțată a altor efecte exotermice la temperaturi mai înalte.

Ținînd seama și de compoziția zgurei, primul efect exotermic la 900—920°C poate fi atribuit C_3S_2, cel de-al doilea (960—1 000°C) și cel de-al treilea (1 035—1 080°C) se pot datora C_2AS și C_2S, iar cel de-al patrulea efect exotermic nu poate fi identificat pe baza datelor existente.

Rezultatele expuse demonstrează în mod elocvent că ATD poate furniza informații prețioase asupra structurilor vitroase prezente în sticle și asupra transformărilor structurale care au loc în funcție de temperatura de topire, prezentîndu-se ca o metodă de bază pentru astfel de studii.

Concluzii

Folosindu-se un aparat de construcție originală au fost efectuate analize termice diferențiale asupra unor compoziții vitroase de tipul zgurelor de furnal înalt granulate din sistemul $MgO\text{-}CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$.

Termogramele compozițiilor corespunzătoare unor compuși chimici din sistemul amintit pun în evidență efecte endotermice și exotermice. Efectele endotermice de temperatură joasă sînt atribuite descompunerii unor compuși hidratați, iar cele de la temperaturi înalte transformărilor structurale care se produc o dată cu scăderea viscozității și preced cristalizarea. Efectele exotermice se datoresc cristalizării structurilor vitroase prezente în sticlă, și în funcție de natura lor și de gradul de ordonare își modifică amplitudinea și poziția. Se remarcă posibilitatea corelării efectelor exotermice cu tipurile de elemente structurale prezente în topitură și în sticlă.

Modificările suferite de structurile vitroase în funcție de temperatura de topire și de granulare se reflectă pe termograme prin modificarea amplitudinii și poziției efectelor exotermice. În cazul compoziției corespunzătoare Akermanitului, pe măsura creșterii temperaturii de topire, se constată scăderea și dispariția unui efect exotermic și apariția și creșterea unui alt efect la temperatură mai înaltă. Un fenomen asemănător se observă la zgura industrială studiată. O dată cu creșterea temperaturii de topire apar două efecte exotermice noi la temperaturi ridicate care se conturează și cresc treptat. Aceste schimbări de pe termograme sînt puse în legătură cu modificările echilibrului dintre diferitele elemente structurale prezente în topitură, eventual cu dispariția unora și apariția altora noi.

Rezultatele obținute demonstrează că ATD poate deveni o metodă prețioasă de studiu al transformărilor structurale care au loc în sticle.

Bibliografie

1. Solacolu, S. și Totoescu, D., În: *Bul. st. al Acad. R.P.R. secția științe tehnice și chimice.* **V**, 1953, p. 99—129.
2. Solacolu, S. În: *Zement-Kalk-Gips* **1958**, p. 125—130.
3. Solacolu, S. și Baltă, P. În *Rev. des Mat. de Constr. et de Travaux Publ.* **583**, 1964, p. 95—110.
4. Vahrameev, N. A. În: Sb. «Fizico-himiceskie svoistva troinoi sistemî: okisi natria-okisi-sovința-kremnezem». Izd. A. N. S.S.S.R., Moskva — Leningrad, 1949.
5. Kühne, K. În: *Silikattechnik* 106, **1960**.
6. Botvinkin, O. K. În: Sb. «Stekloobranznoe sostoianie» Izd. A.N.S.S.S.R. Moskva—Leningrad, 1960, p. 120—123.
7. Alentiev, A. A. și Liah, A. A. În: Stroitelnîe materialî, detali i izdelia» **111**, Kiev, 1965, p. 104—109.
8. Kitaigorodskii, I. I. și Usviţki, M. V. În: *Steklo- Tr. Inst. stekla* **128**, 1965, p. 72—89.
9. Yamamoto, A. În: *Japan Analyst* **14**, 1965, p. 692—697, Ref. J. Him. 10-M-112-K 1966.
10. Leclerc, F. În: *Rev. des Mat. de Constr.* 1950, p. 29—33.
11. Nicol, A. În: *Rev. des Mat. de Constr.*, 34, **1950**.
12. Lommatzsch, A. În: *Silikattechnik*, **1956**, p. 468.
13. Mcedlov-Petrosian, D. P., Levciuk, N. A. și Strelkova, I. S. În: *Silicattechnik*, **1962**, p. 153.
14. Schrämli, W. În: *Zement-Kalk-Gips*, **1963**, p. 140.
15. Krüger, J. E., Schlke, K. H. L. și van Aardt, J. H. P. În: *Cement and Lime manufacture* **37**, 63 și 89, 1964.
16. Winter-Klein, A. *Verres et refractaires* **1959**, p. 125—130.
17. Solacolu, S. Chimia fizică a silicaților tehnici, Ed. tehnică, București, 1957.
18. Eitel, W. The Physical Chemistry of the Silicates. The Univ. of Chicago Press, Chicago, 1954.
19. Mackenzie, J. D. Modern aspects of the vitreous state **1**, Butterworths, London, 1960, p. 1—9.
20. Mukerji, J. *Central Glass and Ceram. Res. Inst. Bull.* **12**, p. 29—37. 1965.
21. Semenovker N. N. și Kașperskii, M. G. Trudî Ghiproțementa **111**, 1942, p. 3—53.
22. Blondiau, L. *Silic. Ind.*, **1951**.
23. Roquejoffre, J. În: *Rev. des Mat. de Constr.*, **1958**, p. 119—1135.

Centrul de chimie anorganică
al Academiei Republicii Socialiste România.

A. Kathrein

ASPECTE ECONOMICE ÎN INDUSTRIA ALUMINIULUI

În ultimii cinci ani producția mondială de aluminiu a crescut în medie cu circa 10% anual, în anul 1965 depășind 6,5 mil. t. Repartiția geografică a producției celor 6,5 mil. t produse în anul 1965 este următoarea:

circa 1/5 se produce în țările socialiste;
circa 1/2 se produce pe continentul american;
circa 1/5 se produce în Europa de vest;
restul în Africa, Asia și Australia.

În Europa, Franța—urmată de Norvegia, R.F.G., Italia — continuă să dețină primul loc fără să fi construit o uzină nouă, ci doar prin extinderea capacităților existente (Noguères la 103 000 t/an, Riouperoux și Venthon).

În Asia 77% din producție o realizează Japonia, care continuă să aibă ritmul cel mai ridicat de industrializare din lume. Totuși, față de media de 20% în industrie în general, în producția japoneză de aluminiu ritmul de creștere a fost numai de circa 10%.

In Africa singurul producător de aluminiu este ALUCAM din Edeea-Camerun, cu capital francez Pechiney-Ugine.

În America 75% din producția de aluminiu revine Statelor Unite, care în anul 1965 au reușit, prin extinderi de capacități și redemararea celor oprite, să lucreze cu întreaga capacitate de producție, crescînd în 1965 cu 7,9% față de anul 1964.

Canada este singura țară care nu a utilizat încă total întreaga sa capacitate de producție, înregistrînd în 1965 un deficit de circa 50 000 t, adică 10%.

În concluzie, anul 1965 este unul dintre puținii ani cînd aproape toată capacitatea mondială de producție, cu excepția Canadei, lucrează din plin. După o serie de ani cu supraproducție, în 1965 s-a stabilit echilibrul între extracția și prelucrarea aluminiului din punctul de vedere al comenzilor, deoarece prelucrarea mai are capacități de producție încă neutilizate.

Din punctul de vedere al investițiilor noi, industria aluminiului cu toată prosperitatea semnalată în ultima vreme — record de producție și record de vînzări — nu este un domeniu propice.

Prețul relativ scăzut al aluminiului față de amploarea investițiilor necesare (circa 1 000 $/t/an aluminiu) nu permite o rentabilitate suficientă a capitalurilor investite. Cu toate acestea, dacă în anul 1965 pe lista țărilor producătoare de aluminiu au apărut numai 2 țări — România și Surinamul — ridicînd la 21 numărul acestor țări, în anii care urmează acest număr va crește. Pentru a valorifica anumite disponibilități ieftine de energie electrică, rezerve de bauxită și mînă de lucru, se remarcă o tendință de a se construi uzine de aluminiu în țări în curs de dezvoltare; astfel, în viitorul apropiat se vor construi în India la Madras, Noua Zeelandă, Coreea de Sud, R. A. Unită, Republica Sud-Africană, Ghana etc.

Dintre țările europene, Norvegia are cele mai mari proiecte, urmînd a atinge în anul 1966—1967 capacitatea de 490 000 t/an. R. S. F. Iugoslavia va construi o uzină de peste 50 000 t/an la Titograd în Montenegro.

În țările socialiste, dezvoltarea producției de aluminiu își urmează cursul planificat. R. P. Polonă a pus în funcțiune Uzina de la Konin cu asistența tehnică Pechiney și va acorda asistență Egiptului pentru uzina de lîngă Assuan.

U.R.S.S. și Republica Socialistă România își continuă dezvoltarea capacităților existente.

Republica Populară Ungară are investiții mari în industria aluminei, dar din lipsă de energie nu face investiții în fabricarea aluminiului; în acest sens are o convenție cu U.R.S.S. pentru a livra alumină calcinată și a primi aluminiul corespunzător.

În felul acesta R. P. Ungară va ajunge la un disponibil de 5 ori mai mare de alumină în 1980 fără a solicita resursele interne destul de limitate de energie electrică.

Creșterea vertiginoasă a consumului de aluminiu remarcată în ultima vreme este rezultatul lărgirii domeniilor de aplicație a aluminiului și a aliajelor sale. În timp ce în Europa se mai manifestă tendințe de conservatorism în aplicațiile aluminiului în construcții, în S.U.A., țara cu consumul cel mai ridicat pe cap de locuitor, construcțiile și arhitectura dețin locul de frunte. În prezent se construiesc panouri întregi de acoperișuri, fațade, puncte geodezice, turnuri de biserici, cupole de săli de sport etc. exclusiv din aliaje de aluminiu. În industria alimentară sticlele de bere se înlocuiesc cu cutii din aluminiu.

În Europa, Franța a făcut un pas îndrăzneț prin lansarea în fabricația de serie a două blocuri de motor de automobil din aliaj de aluminiu la Renault 16 și Peugeot 204.

Tabela 1

CONSUMUL DE ALUMINIU PE CAP DE LOCUITOR

	1957	1965
S.U.A.	11,4	15,5
Elveția	7,1	8,8
R.F.G.	5,2	8,0
Anglia	6,1	7,2
Franța	4,1	5,5
Austria	—	5,4
Belgia	—	3,4
Italia	2,1	3,2
Japonia	—	3,1

Aspecte noi în fabricarea aluminiului

Dacă în industria aluminei introducerea elementelor de tehnică nouă a schimbat aspectul uzinei de alumină, în industria aluminiului acest lucru nu este așa de vizibil. Principiul de bază al electrolizei aluminiului a rămas același de la inventarea lui de către Heroult și Hall; în schimb, s-au adus multiple perfecționări în modul de a conduce procesul tehnologic, în mecanizarea și automatizarea operațiilor.

Concurența dintre tehnologiile clasice, cea cu anozi continui tip Soederberg și cea cu anozi discontinui, precopți, continuă fără să se poată trage o concluzie în favoarea uneia sau alteia.

Țările cu mai puțină energie electrică și cu nivelul tehnic ridicat al personalului preferă tehnologia cu anozi precopți. În acest fel întreaga energie de coacere a anodului este utilizată sub forme mai ieftine, gaz metan sau păcură, și chiar la calitate mai proastă a materiilor prime pentru fabricarea anozilor se obține un metal de calitate bună și cu parametri de funcționare ridicați. Ca o deficiență a tehnologiei cu anozi precopți este faptul că procesul de fabricare a anozilor se complică mult. Uzina se încarcă cu utilaje fine a căror întreținere ridică probleme grele, ca presa de anozi, cuptorul de coacere, atelierul de asamblare, mecanismele de schimbat anozii pe cuve etc.

La acestea se adaugă și faptul că există un consum de săruri de fluor mai ridicat și manopera este mai mare atît la fabricarea anozilor cît și la electroliză. Parametrul hotărîtor totuși rămîne consumul de energie electrică pe tona de aluminiu produs, care la tehnologia cu anozi precopți este cu aproape 1 000 kWh mai redus decît la tehnologia cu anozi Soederberg.

Cuvele cu anozi Soederberg se exploatează mai simplu, sînt mult mai stabile, au pierderi de materii prime mai reduse, eliminîndu-se pierderile de săruri de fluor și alumină cu resturile de anozi. Fabricarea pastei de anozi este mai simplă, rețeta mai elastică, pasta puțin mai abrazivă prelungind viața malaxoarelor, eliminîndu-se în același timp operația de presare,

Tabela 2

REPARTIȚIA CONSUMULUI DE ALUMINIU PE RAMURI DE PRODUCȚIE

	Transporturi	Construcția de mașini	Electrotehnică	Construcții și arhitectură	Ambalaj	Bunuri de consum și diverse
R.F.G.	29,1	11,6	17,1	9,1	9,3	23,8
Franța	32,3	8,3	12,4	8,3	10,1	28,6
Anglia	32,0	6,9	13,2	8,9	6,9	32,1
Italia	42,5	8,1	6,2	12,5	9,4	21,3
Suedia	8,5	6,8	16,5	26,0	8,2	34,3
Elveția	7,9	23,5	9,8	23,5	17,6	17,7
R. P. Ungară	20,3	4,5	35,8	3,6	8,9	26,9
S.U.A.	24,3	6,6	12,1	25,8	8,1	22,5

Tabela 3

PRODUCȚIA MONDIALĂ DE ALUMINIU ÎN 1965 COMPARATĂ CU CEA REALIZATĂ ÎN 1964

	1964	1965	Variații 1965/64, %
R. F. Germană	219,9	234,4	+ 6,6
Franța	316	340,5	+ 7,8
Marea Britanie	32,2	36,2	+12,4
Italia	115,0	124,1	+ 7,9
R. S. F. Iugoslavia	34,8	42,0[1]	+20,7
Norvegia	262,6	276,3	+ 5,2
Austria	77,7	78,7	+ 1,3
Suedia	32,3	29,6	— 8,3
Elveția	64,2	67,1	+ 4,5
Spania	49,6	52,0	+ 4,8
Total Europa	1 204,3	1 280,9	+ 6,3
India	56,2	66,0	+17,4
Japonia	263,8	292,8	+11
Alte țări	19,4	20,0	+ 3,1
Total Asia	339,4	378,8	+11,6
Statele Unite	2 316,0	2 498,8	+ 7,9
Brazilia	26,0	32,0	+23,1
Canada	764,7	762,4	— 0,3
Mexic	17,8	20,0	+20,4
Surinam	—	2,0	—
Total America	3 124,5	3 315,2	+ 6,1
Australia	80,3	87,0[1]	+ 8,3
Africa	51,5	50,5	— 1,9
Total țările capitaliste	4 800,0	5 112,4	+ 6,5
U.R.S.S.	1 100,0	1 200,0	+ 9,1
R. D. Germană	40,0	50,0	+25,0
R. P. Polonă	47,8	47,3	— 1,0
Republica Socialistă România		8,0	
R. S. Cehoslovacă	50,0	50,0	—
R. P. Ungară	56,9	58,2	+ 2,3
R. P. Chineză	100,0	100,0	
Total țările socialiste	1 394,7	1 513,5	+ 8,5
TOTAL MONDIAL	6 194,7	6 625,9[1]	+ 7,0

coacere, asamblare, pulverizare, circulație — curățarea și concasarea deșeurilor, gospodărirea tijelor și labelor etc.

Inconvenientele acestei tehnologii sînt în primul rînd consumul de energie electrică la coacerea pastei pe cuvă (circa 1 000 kWh/t aluminiu), degajarea gudroanelor și gazelor de coacere în hala de electroliză mărind astfel noxele și complicînd instalațiile de captare a gazelor și de recuperare a fluorului. Ca exploatare, cuva Soederberg este mai puțin sensibilă, avînd o mare stabilitate termică, dar necesită anozi de calitate superioară (la cuva cu anozi precopți un anod rău se poate schimba imediat, dar la cuva Soederberg avînd un singur anod, orice defecțiune a lui are urmări grave).

În general, randamentele la cuvele Soederberg sînt inferioare, dar calitatea metalului superioară.

În concluzie, alegerea tehnologiei Soederberg sau cu anozi precopți rămîne la aprecierea beneficiarului care va trebui să facă un compromis între avantajele și dezavantajele celor două soluții.

Societatea V.A.W. (Vereinigte Aluminium Werke) din R.F.G. a pus la punct o cuvă destul de interesantă, cu perspective de viitor, care întrunește avantajele ambelor sisteme clasice de anozi, și anume o cuvă cu anozi precopți continui.

De asemenea se produc calupuri de anozi presați copți, prevăzuți cu contacte laterale pentru tijele de alimentare cu curent. Pe cuvă, acești anozi se încarcă pe sus cu ajutorul unui pod rulant și se așază peste anozii în funcțiune după ce în prealabil se așterne un liant pe suprafața acestora. Anodul nou se lipește de cel vechi, iar lucrătorul, conform unui grafic stabilit, schimbă numai contactele, asigurînd funcționarea continuă. Rezultatele cu acești anozi brevetați de V.A.W. sînt foarte interesante și probabil că în viitor, se va extinde acest brevet și în alte țări.

În stadiul actual al dezvoltării tehnicii fabricației aluminiului, o problemă căreia i se acordă o deosebită atenție este problema fluorului.

Peste tot uzinele de aluminiu au probleme litigioase cu organele de stat din cauza vicierii atmosferei, a terenurilor învecinate și a apelor.

Pentru a evita contaminarea regiunilor învecinate, uzinele de aluminiu aflate în zone agrare au investit sume mari (8—10% din valoarea uzinei) pentru a purifica gazele și, în același timp, pentru a recupera fluorul conținut în gaze.

Cheltuielile ocazionate de investiția, exploatarea și întreținerea acestor instalații fiind foarte mari, în ultima vreme se remarcă o tendință de a plasa uzinele de aluminiu în zone fără vegetație, renunțînd și la instalațiile de captare. Dacă se ține seama de faptul că purificarea și captarea gazelor măresc consumul specific de energie electrică cu circa 500 kWh/t aluminiu, iar criolita recuperată este de calitate inferioară, se consideră îndreptățită această tendință.

Schimbări esențiale în fabricarea electrozilor și a aluminiului încă nu se semnalizează și, după cum s-a arătat, tehnologia a rămas aceeași, cu singura deosebire că s-au mecanizat și automatizat operațiile.

Fabricarea anozilor sau a pastei de anozi se face în același fel ca și acum 70—80 de ani, adică se macină, se clasează și se dozează cocsul de petrol sau de smoală, iar smoala, separat, și se malaxează împreună la temperatură ridicată.

Instalațiile noi pentru fabricarea anozilor sînt prevăzute cu o automatizare aproape totală. Întregul proces, de la introducerea cocsului și a smoalei în instalație pînă la ieșirea anozilor sau a pastei, se petrece în utilaje închise, aflate sub depresiune, pentru evitarea degajării prafului, a căror funcționare automată este urmărită pe un panou sinoptic. Parametrii de fabricație (temperaturi, presiuni, rețete de amestecuri etc.) sînt stabiliți pe panou, iar diferite dispozitive electrice și electronice îi mențin la valoarea stabilită, indiferent de condițiile de lucru și de variația unor factori externi. În cazul cînd instalația nu mai poate face corecția necesară, se declanșează o avertizare sonoră și vizuală sau chiar se oprește instalația. Un panou special are afișate defecțiunile cele mai frecvente care, atunci cînd apar, produc iluminarea plăcuței cu inscripția defectului apărut. Astfel, se poate interveni operativ pentru o remediere rapidă.

În cazul că, în mod curent, se modifică profilul de fabricație, rețeta sau alți parametri care cer schimbarea și a anumitor trasee, se utilizează programe pe cartoane perforate; cînd se introduce cartonul perforat corespunzător noului regim de funcționare, prin butoanele ce se află în dreptul golurilor sau plinurilor cartonului se comandă refacerea întregului reglaj al secției.

Pentru viitor se proiectează construirea în S.U.A. a unui turn de pastă extrem de compact, neavînd decît circa 14 m înălțime, față de 34—36 m cît au celelalte. Acest lucru este posibil prin utilizarea concasării și clasării într-o moară cu autosfărîmare, reglată astfel încît să rezulte amestecuri la granulometria cerută de rețete.

Coacerea și asamblarea nu cuprind decît dispozitive de mecanizare și automatizare a muncilor cu scopul direct de reducere a manoperei. Astfel, se lucrează la punerea la punct a unui agregat complex care să efectueze automat toate operațiile de demontare, curățare, defontare și reasamblare a tijei cu labele de încastrare.

În electroliză tendința spre cuve foarte mari, cu intensități de curent din ce în ce mai mari, manifestată cu cîțiva ani în urmă, a stagnat la cuva de 130 000—150 000 A. Rezultatele obținute cu acest tip de cuve nu sînt așa cum s-a dedus prin extrapolare. Toate măsurile luate de a alimenta cu curent prin ambele capete, pentru compensarea efectului cîmpurilor magnetice, nu au fost suficiente; baia de metal este prea denivelată, iar randamentul este mic. În plus, formarea și menținerea anodului de dimensiuni așa de mari constituie o problemă delicată. Cuva-standard care se comportă cel mai bine este cuva de 60—100 kA.

În prezent, la cîteva uzine, printre care și uzina de la Slatina, operațiile de pe cuve sînt toate mecanizate, efectuate cu un agregat complex montat pe podul rulant. Condițiile de lucru deosebit de dificile au pus o serie de probleme mecanice și electrice. Dacă cele mecanice s-au rezolvat parțial prin utilizarea materialelor corespunzătoare, pe linie electrică încă mai sînt multe probleme. Motoarele, care perma-

nent sînt supuse la demarări, inversări (uneori chiar sute pe oră), solicită mult contactoarele care, în gazele și praful existent în hală, rezistă foarte puțin. În acest sens se intenționează utilizarea reactanțelor saturabile cu limitatoare de intensitate pentru demaraj. Pentru motoarele care trebuie să facă mișcări de precizie se introduce curentul continuu sau chiar motoare cu cajele alimentate cu frecvență variabilă (cazul de la Slatina).

Stricta mecanizare a lucrărilor de deservire a cuvelor și cercetările pentru a stabili condiții tehnologice optime de fabricație au contribuit la o reducere a consumului specific de energie electrică pe tona de aluminiu cu 7% între anii 1960—1965, iar manopera, cu 15%. Nu mai este o raritate să se raporteze consumuri de energie sub 14 000 kWh/t cînd, înainte de 1960, se considera limita la 14 500—15 000 kWh/t.

Din punct de vedere constructiv, cuva de electroliză nu a ajuns încă la o soluție definitivă. Există în lume zeci de cuve de construcție diferită în cercetare. Se încearcă, de asemenea, materiale noi pentru căptușirea cuvelor cu grafit, nitrură de bor etc.

În materie de turnătorie, preocuparea de bază o constituie elaborarea de aliaje noi și turnarea lor în diferite formate, inclusiv țevi turnate.

Pe linia perfecționării utilajelor nu se pot cita prea multe, acestea fiind deja la un grad de automatizare și mecanizare ridicat.

Merită de remarcat, totuși, orientarea nouă a Comp. Pechiney prin crearea camerei de comandă. Aici, toate dispozitivele de reglaj și control din turnătorie se află centralizate într-o cameră din care se pot supraveghea atît pe aparate cît și fizic, în hală, toate operațiile.

Regimul termic al cuptoarelor (graficul de încălzire-răcire) se realizează pe bază de program automat, cu semnalizarea operațiilor tehnologice pe un panou pentru fiecare cuptor. În felul acesta se asigură o respectare strictă a tehnologiei.

Pentru tratarea metalului, în vederea afinării lui, în ultimii ani, s-a pus accentul pe tratarea cu fluxuri. În prezent se cunoaște un număr mare de fluxuri avînd fiecare o acțiune specifică.

Se remarcă totuși tendința de revenire la tratarea prin barbotare cu clor, abandonată de cîțiva ani, și introducerea filtrării metalului prin diferite straturi filtrante.

În încheiere se poate remarca faptul că, față de stadiul actual al fabricării aluminiului, țara noastră, care în numai cîțiva ani a reușit să se plaseze pe un loc onorabil printre țările producătoare de aluminiu, dispune de o uzină în care se află concretizate cele mai noi realizări și perfecționări din acest domeniu. Uzina de aluminiu de la Slatina este una dintre unitățile cele mai moderne din lume.

Bibliografie

1. *** Journal du Four Electrique 71, nr. 4, apr. 1966, p. 21—23.
2. *** Aluminium — *Dusseldorf* 42, nr. 1, ian. 1965, p. 1—43.
3. *** Revue Suisse de l' Aluminium, 16, nr. 5, iul. 1956, p. 156—178.

Cronică

Simpozion internațional. Lubrifianți, tehnica ungerii și a lagărelor

Ca manifestare tehnico-științifică cu ocazia tîrgului de toamnă de la Leipzig, se organizează de către comisia de « Lubrifianți, tehnica ungerii și a lagărelor » din « Kammer der Technik » împreună cu Centrul tehnico-științific de lubrifianți, aplicațiile carburanților și lubrifianților de la « UVB Mineralöle und organische Grundstoffe » al 9-lea simpozion internațional despre lubrifianți, tehnica ungerii și a lagărelor în care se vor trata probleme referitoare la fabricarea, cercetarea și aplicațiile lubrifianților. În cadrul acestui simpozion este prevăzut și un colocviu asupra tehnicii lagărelor.

★

Consfătuire internațională « Protecția contra coroziunii și a clădirilor la construcții industriale »

Între 26 și 27 aprilie 1967 va avea loc la Leipzig (R.D.G.) o consfătuire internațională cu privire la protecția contra coroziunii și a clădirilor la construcții industriale, organizată de Institutul de materiale de construcție și fizică al Universității de construcții din Leipzig, împreună cu Combinatul pentru construcții speciale din Magdeburg. Vor fi discutate probleme asupra coroziunii betonului și încărcării betonului de către materii prime și produse intermediare și finite din industria chimică și prelucrătoare de produse chimice, probleme referitoare la procedeele moderne de protecția clădirilor, materiale de construcții speciale etc.

★

Consfătuire internațională cu privire la pila de combustie

Între 19 și 23 iunie 1967 va avea loc la Bruxelles (Belgia) a doua consfătuire internațională asupra pilelor de combustie. Această manifestare va permite celor din producție să capete o vedere de ansamblu asupra stadiului actual al transformării directe a energiei cu ajutorul pilelor de combustie, iar cercetătorii vor avea posibilitatea să discute cele mai recente lucrări de cercetare cu privire la această problemă.

★

Congres internațional al industriei de gaze

Între 6 și 10 iulie 1967 se va ține la Hamburg (R.F.G.) al 10-lea Congres internațional al industriei de gaze, organizat de Uniunea internațională a industriei de gaze. În afară de referate și rapoarte vor fi prezentate și discutate circa 80 lucrări cu teme privind producția clasică de gaze, extracția și tratamentul gazelor naturale, transportul, distribuția și utilizările gazelor etc.

★

Premiul de Stat 1966, chimie specială, a fost decernat lui Jaroslav Vit, inginer și candidat în științe, și lui Vladimir Prochazka, de la laboratorul de chimie anorganică de pe lîngă Academia de științe din R. S. Cehoslovacă, pentru cercetări efectuate în domeniul chimiei hidrurilor.

P. Vîga

NOUTĂȚI ÎN TEHNOLOGIA DE FABRICARE A ALUMINEI

Se împlinesc 117 ani de cînd în prima lucrare consacrată aluminiului, Sainte-Claire Deville a arătat ce dezvoltare uluitoare urma să aibă în viitor industria de aluminiu. Dacă în 1854 a fost prezentată Academiei de Științe Franceze prima probă de aluminiu și dacă în 1859 s-au produs cîteva zeci de kilograme de aluminiu folosite mai ales pentru bijuterii imperiale, apoi în decursul celor 108 ani producția mondială de aluminiu a crescut la peste 6 milioane de tone anual. Aceasta dovedește cu prisosință imensa muncă de cercetare consacrată acestui metal.

În cele ce urmează se va analiza fabricarea aluminei prin procedeul Bayer și unele deosebiri între tehnologia Bayer aplicată în țara noastră și anumite elemente de tehnică nouă mai importante, pe plan mondial.

Uzina de alumină — Oradea produce alumină prin procedeul Bayer (fig. 1), procedeu care necesită o bauxită al cărui raport gravimetric între Al_2O_3 și SiO_2, numit și modul de silice, să fie de peste 7, sub această valoare varianta sinterizării (fig. 2) devenind mai economică.

Pentru bauxite al căror modul de silice variază în limite largi, dar se poate separa bauxita cu modul silicic sub 7, se preferă în general procedeul Bayer combinat cu sinterizare, variantă «paralelă», care este mai economică. În acest caz bauxitele cu modul silicic peste 7 se prelucrează prin procedeul Bayer, iar celelalte prin procedeul sinterizării cu calcar-sodă.

Prin acest procedeu pierderile de sodă caustică, specifice ramurii Bayer se compensează prin introducerea de sodă calcinată mai ieftină în ramura sinte-

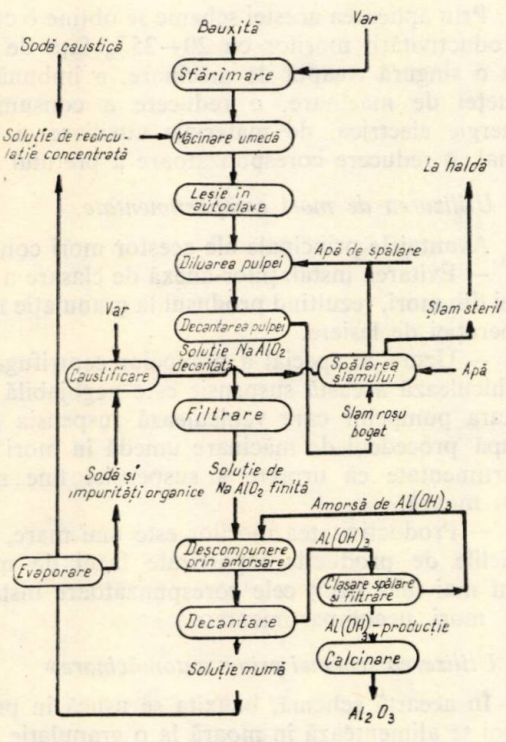


Fig. 1. Schemă tehnologică de principiu a procedeului Bayer.

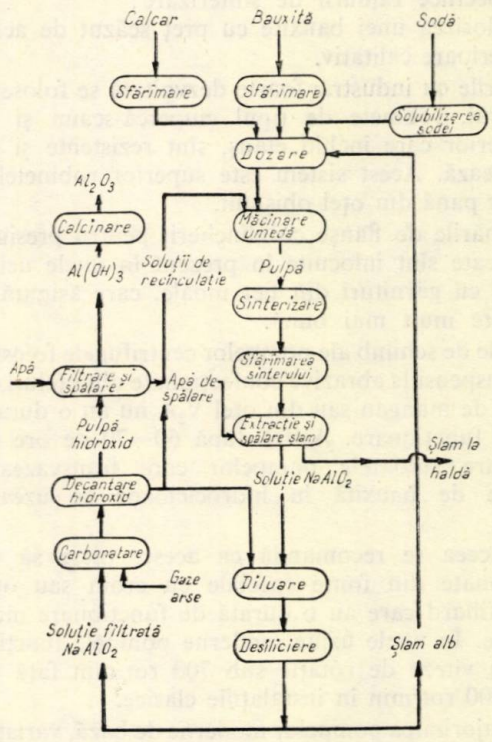


Fig. 2. Schemă tehnologică de principiu a procedeului de sinterizare cu calcar și sodă.

rizării, care poate reprezenta și numai circa 9—10% din producția ansamblului Bayer-sinterizare (procent considerat ca optim ținînd seamă de înlocuirea sodei caustice și aplicarea unei scheme minime).

Un alt mod rațional de prelucrare a bauxitelor al căror modul de silice variază în limite largi și care practic nu se pot separa, îl constituie procedeul Bayer-sinterizare, varianta în serie.

Bauxita integrală în prima etapă este prelucrată și leșiată parțial în ramura Bayer, iar șlamul rezultat, care conține încă un procent relativ ridicat de Al_2O_3, este prelucrat în continuare prin sinterizare cu calcar-sodă.

Ambele procedee de prelucrare a materiei prime care includ și bauxite cu modul de silice mic duc în final la un preț de cost al aluminei mai scăzut decît cel corespunzător numai ramurii Bayer.

Cea mai ieftină producție este însă realizată prin varianta paralelă pentru aceeași materie primă.

Întrucît instalațiile de bază necesare cuplării procedeului sinterizării cu procedeul Bayer se rezumă numai (în cazul cînd capacitatea de producție a ramurii sinterizării reprezintă 9—10% din capacitatea totală) la concasare și măcinare a bauxitei și calcarului necesar, urmate de cuptoare de sinterizare și instalații ușoare de măcinare pe cale umedă a sinterului (fig. 3), este foarte probabil că acest procedeu ar duce la scăderea prețului de cost al aluminei, ținînd seamă de următoarele avantaje de bază:

— înlocuirea pierderilor de sodă caustică prin sodă calcinată;

— evaporarea fără consum de abur (în cuptoarele de sinterizare) a unor volume importante de ape alcalino-aluminoase, rezultate de la fabricarea aluminei și folosite ca fază lichidă, pentru pregătirea pulpei crude specifice ramurii de sinterizare:

— folosirea unei bauxite cu preț scăzut de achiziție inferioare calitativ.

În țările cu industrie foarte dezvoltată se folosesc, în general, robinete de tipul ciupercă-scaun și cu filet exterior care închid etanș, sînt rezistente și nu se blochează. Acest sistem este superior robinetelor cu sertar pană din oțel obișnuit.

Îmbinările de flanșe cu clincherit pentru presiuni mai ridicate sînt înlocuite în prezent în unele uzine moderne cu garnituri din fier moale, care asigură o etanșeitate mult mai bună.

Piesele de schimb ale pompelor centrifugale folosite pentru suspensiile abrazive confecționate din oțeluri cu conținut de mangan sau din oțel V_2A nu au o durată mare de funcționare. Astfel după 60—70 de ore de funcționare rotoarele pompelor care transvazează suspensia de bauxită în hidrocicloane se uzează complet.

De aceea se recomandă ca aceste piese să fie confecționate din fonte speciale cu crom sau oțel de tip Nihard care au o durată de funcționare mult mai mare. În unele uzine moderne pompele funcționează cu viteze de rotație sub 700 rot/min față de peste 1 000 rot/min în instalațiile clasice.

La majoritatea pompelor moderne de bază, variația debitului se face prin variația turației motorului, spre deosebire de cele obișnuite unde se realizează prin manevrarea robinetelor. De asemenea cuplajul motor-pompă este asigurat pe cale electromagnetică și nu prin sistem mecanic. Ca urmare a acestor performanțe durata de funcționare a pieselor de schimb și a utilajelor crește foarte mult, iar cheltuielile de întreținere sînt comparabil mult mai mici, asigurîndu-se de asemenea o manevrare substanțial mai ușoară.

Faza de măcinare

În cadrul uzinei se folosesc mori cu bile în ciclu închis cu clasoare spirale, precum și hidrocicloane, scheme care se aplică pe scară largă în prezent în industrie.

1. Schema de măcinare în două trepte

Unul dintre procedeele industrializate de un nivel tehnico-economic superior este reprezentat în figura 4.

Suspensia de bauxită obținută de la moara cu bile din prima treaptă de măcinare *1*, funcționînd în ciclu deschis, se introduce într-un agitator colector *2*, iar apoi prin pompare se împinge în hidrociclonul din prima treaptă de clasare *3*. Suspensia fină evacuată se trimite la leșiere, iar fracțiunea grosieră se trimite în moara prevăzută pentru a doua treaptă de măcinare *4* care funcționează în ciclu cu două perechi de hidrocicloane legate în serie *5*. Fracțiunea grosieră rezultată din hidrocicloanele de treapta *I* se introduce de asemenea, în moara de treapta doua de măcinare, iar fracțiunea grosieră din hidrocicloanele de treapta doua de clasare împreună cu suspensia ieșită din moara de treapta II-a, prin intermediul unui agitator colector *6* și a pompelor respective este introdusă în hidrocicloanele celei de a 2-a etapă de clasare, după care suspensia finită este trimisă la leșiere. Sarcina de circulație în al doilea ciclu de măcinare este de 300—400%.

Prin aplicarea acestei scheme se obține o creștere a productivității morilor cu 20—25% față de schema cu o singură treaptă de măcinare, o îmbunătățire a fineței de măcinare, o reducere a consumului de energie electrică, de materiale auxiliare și deci, în final, o reducere corespunzătoare a prețului de cost.

2. Utilizarea de mori compartimentate

Avantajele principale ale acestor mori constau în:

— Evitarea instalațiilor-anexă de clasare a suspensiei din mori, rezultînd produsul la granulație necesară operației de leșiere.

— Uzura în special a pompelor centrifugale care vehiculează această suspensie este neglijabilă față de uzura pompelor care vehiculează suspensia grosieră după procedeul de măcinare umedă în mori necompartimentate ca urmare a suspensiei fine rezultate din moară.

— Productivitatea morilor este mai mare, și cheltuielile de producție repartizate fazei de măcinare sînt mai mici decît cele corespunzătoare instalațiilor cu mori necompartimentate.

3. Utilizarea schemei prin « automăcinare »

În această schemă, bauxita se usucă în prealabil, apoi se alimentează în moară la o granulație de pînă la 400 mm, excluzînd deci concasarea.

Moara are o productivitate de 50 t/oră bauxită diasporoboemitică; consumul de bile este numai de

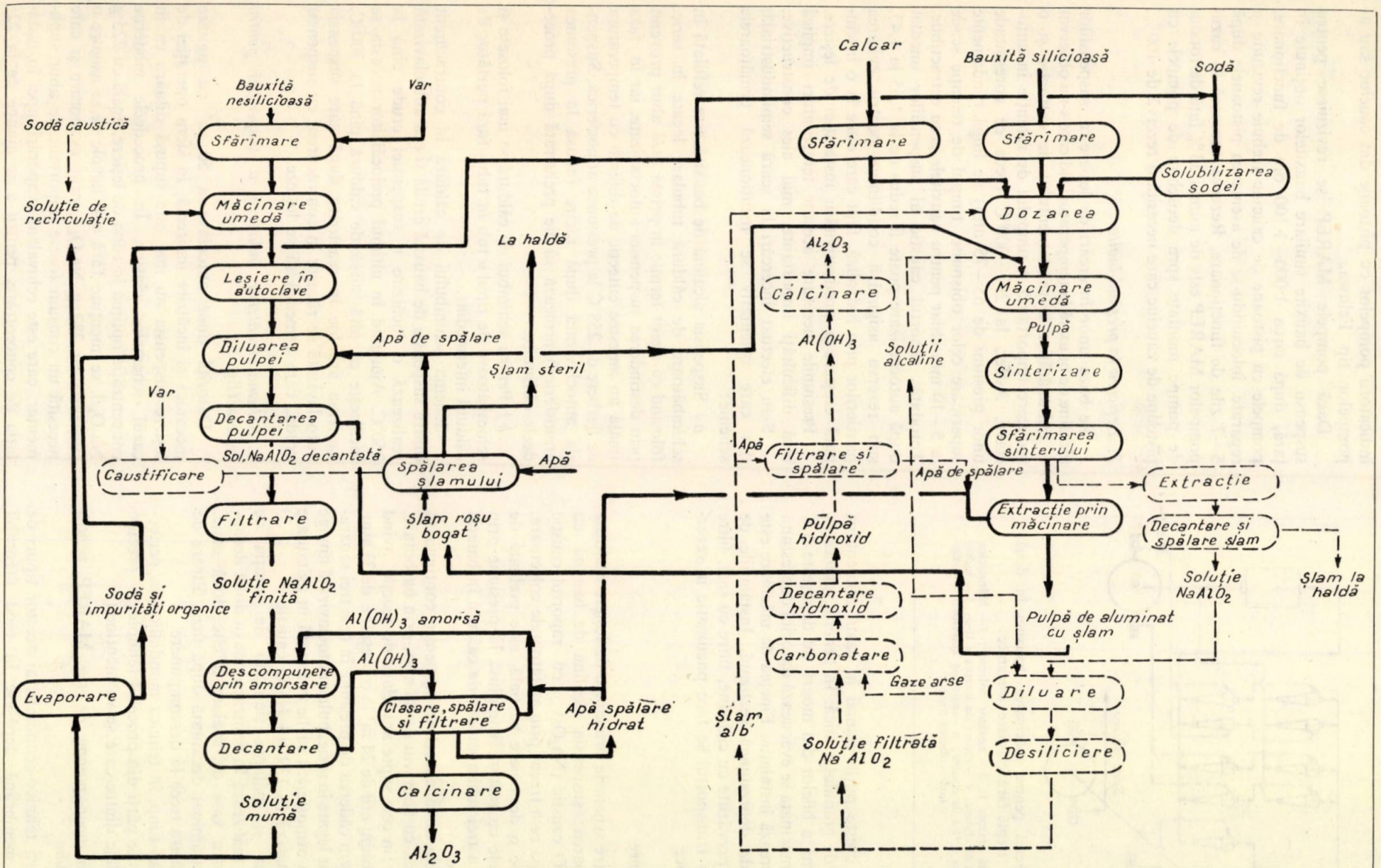


Fig. 3. Schemă tehnologică de principiu a procedeului Bayer — sinterizare, varianta paralelă (ponderea producției provenită prin sinterizare reprezentînd 9—10% din ansamblul producției):

— Elemente necesare: - - - Elemente economisite față de ramurile Bayer-sinterizare necombinate.

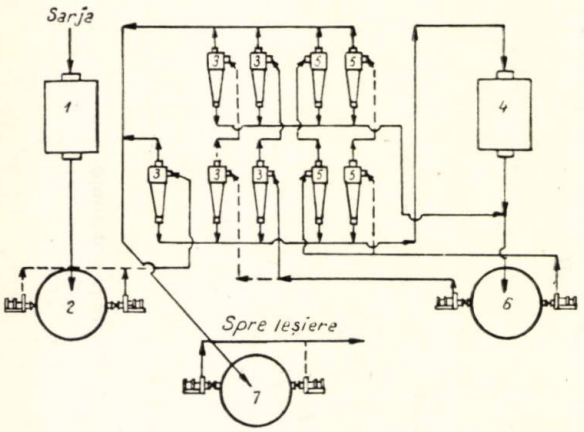


Fig. 4. Schemă pentru măcinarea bauxitei în două trepte fără clasoare mecanice:

1 — moară de treapta I; *2* — agitator colector; *3* — hidrociclon prima treaptă de clasare; *4* — moară de treapta a II-a; *5* — hidrociclon treapta a II-a de clasare; *6* — agitator colector; *7* — agitator colector final.

50 kg/zi şi creşte puţin numai în cazul alimentării cu bauxită de granulaţie mică. În general, greutatea totală maximă a bilelor din moară nu depăşeşte 6 t.

Bauxita măcinată se evacuează datorită depresiunii sub care lucrează instalaţia. Fineţea de măcinare este în funcţie de depresiunea realizată. Instalaţiile de clasare sînt prevăzute cu cicloane, filtre cu saci, filtre electrice, iar transportul se face pneumatic în rezervoare metalice.

Faza de leşiere

Una dintre schemele principale de leşiere realizate este următoarea: suspensia alcalină de bauxită cu 282 g/l Na_2O caustic (Na_2O_k) şi cu raportul caustic $\alpha_k = 3{,}5$ după ce a trecut prin agitatoarele colectoare, unde are loc o desiliciere parţială, este preluată de către pompele cu piston şi împinsă la presiune prin intermediul a trei schimbătoare de căldură în bateria de autoclave.

În primele două autoclave suspensia continuă să se încălzească cu abur viu de 38 atm, prin barbotare, apoi trece prin cele şapte autoclave de reacţie, avînd fiecare un volum util de 24 m^3 la o presiune de 33 atm, după care prin căderea de presiune în cele trei separatoare de abur legate în serie, pulpa autoclavizată ajunge la presiunea atmosferică să fie colectată în agitatoare unde se diluează la 139 g/l Na_2O caustic.

Separarea şi spălarea şlamului de soluţia de aluminat se realizează în contracurent în două decantoare şi patru vase de spălare a cîte două etaje. Soluţia de aluminat decantată după faza filtrare de control şi răcire trece la descompunere.

În ultimul timp, în tehnica mondială s-au perfecţionat anumite părţi din procesul tehnologic, precum şi unele utilaje dintre care se va menţiona:

1. Utilizarea unor pompe de tip MAREP *pentru înaltă presiune*

Indicatorii tehnico-economici ai acestor tipuri de pompe cu membrană depăşesc în mod favorabil indicatorii pompelor cu pistoane din cauciuc sau ai pompelor tip Feluwa.

Dacă pompele MAREP se revizuiesc pentru suspensii de bauxite similare bauxitelor obţinute în ţară, după circa 1 000—1 100 ore de funcţionare, pompele cu pistoane de cauciuc trebuie revizuite şi reparate, înlocuindu-se de asemenea pistoanele după 5—7 zile de funcţionare. Rezerva necesară în cazul pompelor MAREP este de numai 33% faţă de totalul de pompe montate spre deosebire de pompele cu pistoane de cauciuc care necesită o rezervă de 100%.

2. Leşierea la presiuni înalte

Pe baza unor încercări de leşiere a suspensiilor alcaline de bauxită la temperaturi ridicate s-au observat o îmbunătăţire a randamentului de extracţie şi o reducere importantă a timpului de retenţie în autoclave. Astfel, la 290—300°C (ceea ce corespunde unor presiuni de 65—75 atm) pe lîngă randamente superioare celor obişnuite, timpul de retenţie scade la 5—10 min chiar pentru bauxitele greu extractibile. Totodată, raportul caustic al suspensiilor imediat după autoclavizare poate fi redus de la 1,65 la 1,45, sub rezerva asigurării condiţiilor pentru evitarea pierderilor prin hidroliză, fapt care duce la o însemnată creştere a productivităţii instalaţiei de leşiere.

Presiunile necesare acestor temperaturi implică însă dificultăţi importante, mai ales constructive.

S-au efectuat încercări la scară semiindustrială, din care orientativ se menţionează următoarele scheme:

a) Suspensia alcalină de bauxită este refulată în schimbătoare de căldură tubulare legate în serie, folosind ca agent termic în primă fază abur provenit prin destinderea suspensiei autoclavizate, iar în faza finală un amestec eutectic de difenili cu temperatura de fierbere de 258°C la presiunea atmosferică. Suspensia autoclavizată după răcire (adusă la presiunea atmosferică) urmează să fie prelucrată după procedeele obişnuite.

b) Pentru schimbul de căldură se mai folosesc şi schimbătoare de tipul « tub în tub » fără purtător de căldură intermediar.

Schema schimbului de căldură în contracurent dintre suspensia de bauxită crudă şi cea autoclavizată realizează o încălzire a suspensiei crude pînă la 250°C. Ajungînd în ultimul preîncălzitor aceasta se încălzeşte cu altă sursă de căldură pînă la 300°C. Leşierea are loc în reactoare după care suspensia autoclavizată se răceşte în contracurent cu suspensia crudă, care urmează să se leşieze.

3. Schema încălzirii indirecte a suspensiei pentru leşiere (fig. 5)

Datorită unor autoclave a 50 m^3 cu agitare mecanică şi încălzire indirectă, în sfera operaţiei de leşiere suspensia nu mai este supusă diluării ca în cazul schemelor clasice. În procedeele moderne concentraţia optimă în zona de leşiere, egală cu 225 g Na_2O_k/l, se menţine fără a fi nevoie să se asigure o suspensie cu 282 g Na_2O_k/l prin evaporare şi care necesită un consum foarte important de abur suplimentar, care este echivalent evaporării apei în instalaţia de concentrare, pentru a se ajunge de la 225

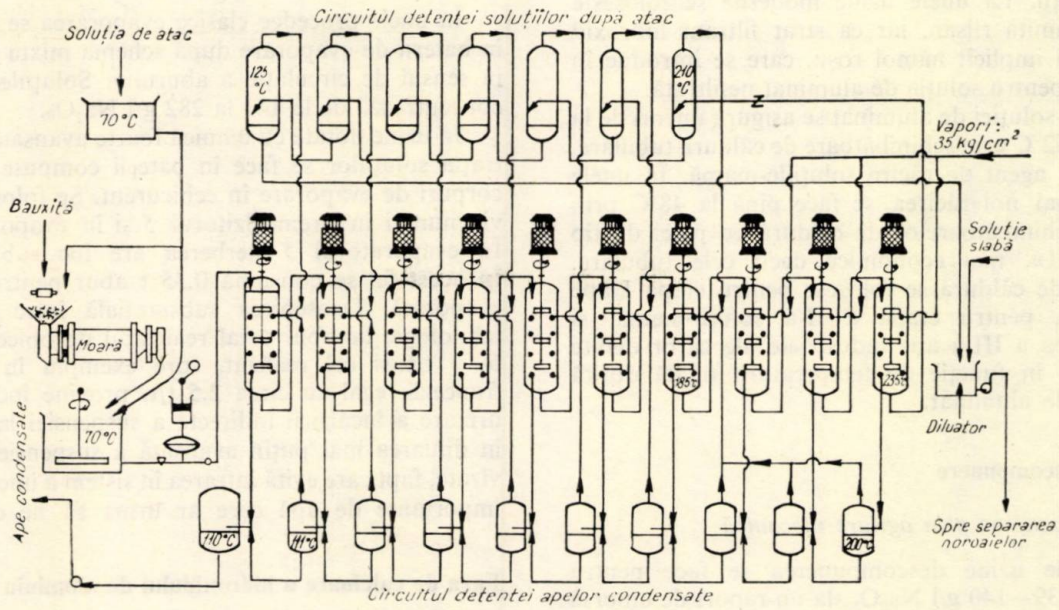


Fig. 5. Schema unei instalații de leșiere continuă.

la 282 g/l Na_2O_k. În această fază la economia de abur contribuie și o distribuție mai rațională a aburului secundar, ca urmare a prevederii unui număr de 8—10 preîncălzitoare care folosesc ca agent de încălzire aburul separat din cele 8—10 separatoare (detentoare) de abur. Căderea de presiune totală în instalația de leșiere fiind repartizată pe 8—10 trepte (față de trei trepte din alte scheme), permite folosirea unor diafragme simple pentru separatoarele de abur, spre deosebire de regulatoarele conice folosite în țară ale căror con și scaun din cauza uzurii neobișnuit de mari se execută din carbură de wolfram, care este un material deficitar.

O baterie compusă din 18 autoclave a 50 m^3 asigură o producție de circa 200 000 t alumină/an, cantitate pentru care sînt necesare circa 45 autoclave de tipul celor existente în unele instalații. Randamentele chimice de extracție a Al_2O_3 la leșiere — dat fiind că cu aceste autoclave se poate funcționa la presiuni și temperaturi mai ridicate — sînt cu 2—4% mai mari decît cele corespunzătoare instalațiilor mai vechi.

4. Intensificarea agitării suspensiei de bauxită la leșiere

Rezultatele experimentale au arătat că agitarea pulpei de bauxită influențează vizibil viteza de leșiere a bauxitelor diasporice la temperaturile încercate (sub 240°C) în special în primă fază. Ridicarea temperaturii la leșiere a bauxitelor diasporice intensifică procesul în mod deosebit în ceea ce privește mărirea vitezei de difuziune moleculară.

În instalațiile moderne agitarea la leșiere se asigură prin acționarea agitatorului, prin intermediul unei presgarnituri speciale.

Se preconizează de către unii cercetători transmiterea energiei pentru agitarea în autoclavă prin cîmp electromagnetic rotitor, ceea ce exclude folosirea de presgarnituri, realizînd astfel o siguranță mare în exploatare și o etanșeitate absolută.

5. Schema diluării minime a suspensiei autoclavizate

În unele uzine moderne diluarea cu apele de spălare a șlamului nu se face decît pînă la circa 160—170 g/l Na_2O_k față de o diluare pînă la 140 g/l Na_2O_k a suspensiei autoclavizate folosită în unele instalații clasice. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că din soluțiile-mamă trebuie evaporată numai apa echivalentă unei concentrații de la 160—170 g/l Na_2O_k la 225 g/l, și nu de la 140 g/l Na_2O_k așa cum se procedează în prezent în unele instalații.

Echivalentul de abur corespunzător apei excedentare de evaporat va reprezenta o economie importantă față de unele scheme aplicate.

6. Utilizarea varului pentru decarbonatarea soluțiilor

În mod obișnuit decarbonatarea soluțiilor se asigură prin separarea, după concentrarea soluțiilor-mamă, a carbonatului de sodiu conținut în acestea, urmată de calcinarea sodei și tratarea acesteia cu lapte de var.

În unele uzine moderne, varul se introduce în circuitul de spălare a șlamului, prin aceasta caustificîndu-se soda din soluțiile provenite prin spălarea șlamului. Această caustificare este probabil suficientă pentru a nu se mai folosi o instalație specială de caustificare îndeosebi în cazul unei descompuneri a soluțiilor de aluminat prin agitarea mecanică, avînd în vedere că gradul de carbonatare al soluțiilor crește prin folosirea descompunerii prin agitare cu aer, așa cum se procedează în țară.

7. Filtrarea și răcirea intensă a soluțiilor de aluminat

În procedeul clasic se folosește în mod curent ca strat filtrant celuloză, care însă poate impurifica

soluțiile de aluminat prin componenții solubili în aceste soluții. La unele uzine moderne se folosește țesătura numită rilsan, iar ca strat filtrant hidroxid de calciu și implicit nămol roșu, care se introduc în rezervorul pentru soluția de aluminat nefiltrată.

Răcirea soluției de aluminat se asigură uneori de la circa 90 la 62°C prin schimbătoare de căldură tubulare, folosind ca agent de răcire soluțiile-mamă. În unele instalații mai noi răcirea se face pînă la 48°C prin folosirea schimbătoarelor de căldură cu plăci de tip «Alfa-Laval», mai economice decît cele tubulare. Ca agenți de căldură se folosesc pentru etapa I ape de spălare, pentru etapa a II-a soluții-mamă, și pentru etapa a III-a ape industriale ale căror debite se reglează în funcție de temperatura finală dorită a soluției de aluminat.

Faza de descompunere

1. Descompunerea prin agitare mecanică

În unele uzine descompunerea se face pentru soluții cu 139—140 g/l Na_2O_k, la un raport de amorsă 1,6 față de conținutul de Al_2O_3 intrat cu soluția de aluminat în decompozoare și la temperatura de intrare a soluției de aluminat egală cu 62°C.

Unele uzine moderne folosesc soluție cu 170 g/l Na_2O_k, la un raport de amorsă egal cu 6—7 față de producția ce rezultă din decompozoare la temperatura de intrare a soluției de aluminat egală cu 48°C. Totodată aceste uzine folosesc o agitare mecanică realizată astfel:

Pentru fiecare decompozor o elice împinge suspensia de hidroxid de sus în jos printr-un tub central montat în decompozor, iar transportul suspensiei dintr-un decompozor în celălalt se asigură prin curgere liberă pe jgheaburi.

Fiecare decompozor este prevăzut sub tubul central de circulație cu un injector de aer comprimat care se folosește în caz de depuneri masive pe fundul decompozorului.

Decompozoarele moderne din unele țări au un volum de 3 000 m³, față de 1 250 m³ cît au unele decompozoare clasice.

Filtrarea albă

În procedeele clasice pentru clasarea hidroxidului se folosesc hidroseparatoare, decantoare și filtre rotative. O soluție mai economică constă în folosirea unor filtre rotative cu discuri și care în ipoteza descompunerii îmbunătățite menționate nu ar mai necesita în amonte utilaje pentru clasarea hidratului.

La acestea, spălarea hidroxidului se face într-o singură treaptă, după separarea de soluțiile-mamă.

Evaporarea

În unele procedee clasice evaporarea se realizează în baterii de evaporare după schema mixtă 2, 3, 4, 1 în sensul de circulație a aburului. Soluțiile-mamă se concentrează de la 141 la 282 g/l Na_2O_k.

În uzine dotate cu tehnică foarte avansată, concentrația soluțiilor se face în baterii compuse din cinci corpuri de evaporare în echicurent. Se folosește abur viu numai în preîncălzitorul *5* și în evaporatorul *1*. În evaporatorul *5* fierberea are loc sub vacuum. În acest fel se consumă 0,35 t abur pentru 1 t apă evaporată. Deosebirea substanțială între consumul tehnologic de abur total realizabil de obicei, egal cu 6—7 t/t și cel realizat, spre exemplu în industria franceză, egal cu circa 2,5 t/t, provine îndeosebi ca urmare a încălzirii indirecte a suspensiei la leșiere și în diluarea mai puțin avansată a suspensiei autoclavizate, fapt care evită intrarea în sistem a unor cantități importante de apă care ar urma să fie evaporată.

Faza de calcinare a hidroxidului de aluminiu

Folosirea mineralizatorilor

În funcție de unghiul de taluz se obișnuiește ca alumina să se clasifice astfel:

— nisipoasă < 40°
— făinoasă 40—50°
— de tip amidon > 50°

În Europa occidentală se preferă alumina tip «amidon» deoarece:

— se dizolvă rapid și complet în electrolitul topit, reducînd formarea de cruste pe fundul cuvelor;

— izolează efectiv nivelul de gaze și asigură o bună protecție a anodului, ca urmare a unghiului mare de taluz;

— nu se prăfuiește, ceea ce diminuează pierderile de alumină.

Pentru creșterea procentului de modificație α Al_2O_3 și a unghiului de taluz, se folosește, de obicei, un adaos de fluorură de calciu în alumina hidratată supusă calcinării.

Bibliografie

1. Lainer, A. I. Proizvodstvo Glinozema, Metallurghizdat, Moskva, 1961.
2. Filip, I., Kathrein, A., Mitran, I., Stefănoiu, C. Trifu C., Vîgă, P. Tehnologia fabricării aluminei și aluminiului, Editura didactică și pedagogică, București, 1964.
3. * * * Les Ingénieurs du groupe Pechiney «L'aluminium», **1**, Eyrolles Editeur Paris, 1963.
4. * * * Informații cu ocazia unor vizite de specialiști străini în țară sau din țară în străinătate.
5. Malț, N. S., Bernstein, V. A. O prinuditelnom peremeșivanii v avtoklavah pri vîscelacivanii glinozema iz diasporovo boksita. In: Tvetn. Met. nr. 3, 1966, p. 48.

Fr. Gothard şi A. Cerbu

ZEOLIŢII SINTETICI şi utilizările lor ca site moleculare

În ultimii ani, o clasă de alumosilicaţi cristalini, numiţi zeoliţi, a atras atenţia unui număr din ce în ce mai mare de cercetători. Zeoliţii prezintă proprietăţi remarcabile. Aplicarea lor în procese de sorbţie, catalitice şi de schimb ionic deschide perspective noi în numeroase domenii industriale.

Zeoliţii sînt alumosilicaţi cristalini, hidrataţi, care se pot grupa în trei categorii: zeoliţi fibroşi, zeoliţi lamelari şi zeoliţi tridimensionali. Cei din urmă au acţiune de « sită moleculară », adică în anumite condiţii pot să separe substanţele după dimensiunea şi forma lor moleculară. Din această categorie fac parte zeoliţii naturali analcit, chabazit, faujazit, mordenit etc., precum şi zeoliţii sintetici de tip A, tip X, tip Y etc., care au structuri diferite de cele ale zeoliţilor naturali şi zeoliţi sintetici cu structuri identice cu acelea ale zeoliţilor naturali, cum sînt chabazitul şi mordenitul sintetic şi alţii.

Zeoliţii tridimensionali posedă o reţea cristalină rigidă în care există canale intracristaline umplute cu apă.

Deshidratarea zeolitului este un proces perfect reversibil, deoarece reţeaua cristalină rigidă nu se distruge prin pierderea apei, ci numai se deformează.

Prin deshidratare, zeoliţii capătă proprietăţi de sorbţie şi catalitice care se caracterizează, în primul rînd, printr-o înaltă selectivitate. Aceasta se datoreşte existenţei canalelor intracristaline uniforme şi cu diametre de ordinul dimensiunilor moleculelor, în care — după eliminarea apei — pot pătrunde moleculele ale căror dimensiuni critice sînt mai mici decît diametrul liber al canalelor.

Pătrunderea moleculelor în interiorul cristalelor de zeoliţi deshidrataţi, numită persorbţie, se deosebeşte de sorbţia în porii sorbanţilor amorfi — adsorbţie — care este un fenomen de suprafaţă.

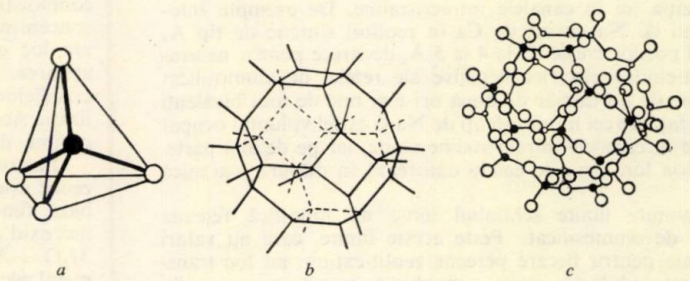
Structura zeoliţilor

Indiferent de tipul de zeolit, se poate considera că cristalele sînt formate din două părţi constitutive distincte: *a)* reţeaua cristalină ionică cuprinzînd scheletul anionic de alumosilicat şi cationi hidrataţi şi *b)* apă.

Componenta principală a oricărui cristal de zeolit tridimensional este reţeaua anionică de alumosilicat care formează scheletul rigid al cristalului. Acesta este compus din tetraedrii de $[SiO_4]^{4-}$ şi $[AlO_4]^{5-}$ (fig. 1 *a*), aluminiul înlocuind izomorf siliciul, astfel încît modulul Si/Al poate lua diferite valori. În zeoliţii sintetici el are valori cuprinse între 1 şi 6 şi variază în limite înguste pentru fiecare tip de zeolit. De exemplu, pentru zeolitul sintetic de tip A, după R. M. Barrer valorile sînt cuprinse între 1 şi 1,65.

Tetraedrii se aranjează, legîndu-se între ei, prin intermediul oxigenului în diferite forme poliedrice: cubică-formată din opt tetraedri; hexagonală — din 12 şi cubooctaedri — din 24 (fig. 1 şi 2). Aceşti macroioni cu caracter acid, datorită sarcinilor negative excedentare aduse de tetraedrii de $[AlO_4]^{5-}$ formează unităţile structurale de bază ale zeoliţilor tridimensionali. Ei se aşază în nodurile reţelei formînd diferite sisteme cristaline. De exemplu zeolitul sintetic de tip A cristalizează în sistemul cubic simplu (fig. 2, *I*), iar cel de tip X în sistemul cubic cu feţe centrate — reţea adamantină (fig. 2, *II*), ambii avînd ca unităţi structurale cubooctaedri, legaţi între ei prin punţi de oxigen (fig. 2 *e*). Aceste reţele sînt foarte afînate, ele cuprinzînd goluri — cavităţi — care comunică între ele în cele trei direcţii în cristal, formînd aşa-numitele canale intracristaline, care străbat întreg cristalul şi al căror volum este de aproximativ 50% din volumul total al cristalului.

Cavităţile se pot grupa în trei categorii, după dimensiunea şi poziţia lor în cristal: cavităţi mari α, formate prin îmbinarea unităţilor structurale (fig. 2 *b*). Volumul cel mai mare din volumul total al canalelor intracristaline revine acestor cavităţi mari. Diametrele lor sînt de ordinul cîtorva Angströmi, de exemplu în zeoliţii sintetici de tip A şi tip X diametrul lor este de 11—12 Å (tabela 1).



a *b* *c*

Fig. 1. Elementele structurale de bază ale zeoliţilor sintetici de tip A, X şi Y: *a* — tetraedri de aluminat $[AlO_4]^{5-}$ sau silicat $[SiO_4]^{5-}$; *b* şi *c* — unităţi structurale cubooctaedrice formate prin unirea a 24 de tetraedri.

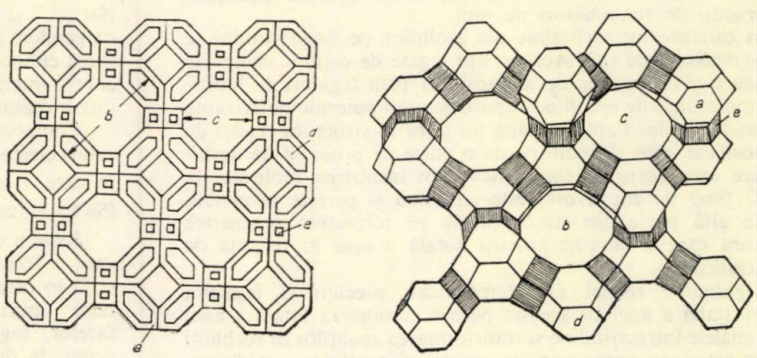


Fig. 2. Reţeaua cristalină de alumosilicat a zeoliţilor sintetici de tip A (I) şi tip X (II): *a* — unităţi structurale cubooctaedrice; *b* — cavităţi mari (α); *c* — deschideri inelare, pori sau « ferestre » mari; *d* — cavităţi mici (β) cu deschideri inelare mici; *e* — punţi de oxigen.

Tabela 1

CARACTERISTICILE ZEOLIȚILOR SINTETICI DE TIP A ȘI TIP X

Caracteristica	Zeolitul sintetic de	
	tip A	tip X
Diametrul cavităților mari, Å	11,8	12
Forma cavităților mari	apropiată de cea sferică	
Numărul deschiderilor inelare « ferestrelor » pentru o cavitate mare	6	6
Numărul atomilor de oxigen care formează fiecare « fereastră » mare	8	12
Diametrul « ferestrelor » mari, Å	4–5	8–10
Diametrul cavităților mici (în unitatea cubooctaedrică), Å	6,6	6,6
Numărul de « ferestre » la o cavitate mică	8	8
Numărul atomilor de oxigen care formează o « fereastră » mică	6	6
Diametrul « ferestrelor » mici, Å	2	2

Cavitățile mari comunică între ele printr-un număr fix de deschideri inelare numite și « ferestre » sau pori (fig. 2 *c*), formate fiecare dintr-un anumit număr de atomi de oxigen (tabela 1 și fig. 2) și al căror diametru variază pentru fiecare tip de zeolit, în limite înguste, determinate de natura cationului. A doua categorie de cavități sînt cavitățile mici β. Ele se află în interiorul unităților structurale (fig. 2 *d*). În ele se pătrunde prin deschideri inelare — « ferestre » — mici (fig. 2 *a*). A treia categorie de cavități se află în interiorul punților de oxigen. În aceste cavități practic nu pot pătrunde nici un fel de molecule, datorită dimensiunii lor reduse.

Pătrunderea moleculelor în canalele intracristaline este limitată de diametrul porilor. De exemplu, în cavitățile mari ale zeoliților sintetici de tip A pot pătrunde numai substanțe ale căror molecule au dimensiuni critice mai mici de 4—5 Å, iar în cavitățile mici ale aceluiași zeolit, numai molecule cu dimensiuni critice mai mici de 2 Å, de exemplu apă.

Cationii, care neutralizează sarcinile electrice negative ale rețelei acide, se găsesc în stare hidratată în canalele intracristaline, ocupînd anumite poziții preferențiale. Cationii pot fi înlocuiți prin schimb ionic, ceea ce duce la schimbarea diametrului porilor (implicit a selectivității zeolitului) și a volumului cavităților, (implicit a capacității de sorbție). Aceste variații sînt determinate de trei factori: raza cationului hidratat, valența lui și poziția lui în canalele intracristaline. De exemplu înlocuind ionii de Na cu cei de Ca în zeolitul sintetic de tip A, diametrul porilor crește de la 4 la 5 Å, deoarece pentru neutralizarea sarcinilor electrice negative ale rețelei de alumosilicat este nevoie de un număr de două ori mai mic de ioni bivalenți de calciu față de cei monovalenți de Na și astfel volumul ocupat de cationi în canalele intracristaline scade, iar pe de altă parte, prin poziția lor, ionii de calciu obturează în măsură mai mică porii.

În anumite limite schimbul ionic nu modifică rețeaua cristalină de alumosilicat. Peste aceste limite, care au valori determinate pentru fiecare pereche zeolit-cation, au loc transformări ireversibile ale rețelei care duc la transformarea zeolitului într-un alt tip de alumosilicat. De exemplu, în cazul zeolitului sintetic de tip A înlocuirea ionilor de Na cu cei de Ca se poate face numai în proporție de maximum 70%.

Mobilitatea relativ mare a cationilor conferă zeoliților proprietăți de schimbători de ioni.

În canalele intracristaline ale zeoliților pe lîngă cationi se află și molecule de apă. Acestea sînt legate de cationi, ca apă de hidratare și de rețeaua de alumosilicat prin legături de hidrogen, moleculele de apă fiind supuse acțiunii puternic polarizante ale rețelei acide. Faptul că apa nu intră în structura rețelei de alumosilicat este dovedit pe de o parte de procesul de deshidratare care decurge relativ ușor prin încălzirea zeolitului la 350°C timp de cîteva ore, este continuu și perfect reversibil, pe de altă parte din studii bazate pe rezonanța magnetică nucleară care a dovedit absența totală a apei în rețeaua de alumosilicat.

Rigiditatea rețelei de alumosilicat, precum și legătura relativ slabă a apei cu aceasta permit eliminarea totală a apei din canalele intracristaline și transformarea zeoliților în sorbanți foarte activi cu proprietăți de sorbție și catalitice superioare.

Sinteza zeoliților

Proprietățile remarcabile ale zeoliților au dus la aplicarea lor largă în cele mai variate domenii industriale și de cercetare. Zeoliții se găsesc însă în cantități relativ mici în natură, și puritatea acestora este redusă. Aceste fapte au pus în fața cercetătorilor problema obținerii zeoliților pe cale sintetică.

Prima metodă de obținere încercată reproducea condițiile de formare a zeoliților naturali, prin sinteză hidrotermală din geluri apoase de alumosilicați alcalini la temperaturi și presiuni ridicate. Metoda a fost abandonată deoarece prezenta dificultăți mari de realizare și ulterior s-au pus la punct metode mai simple de obținere, la temperaturi mai scăzute (aproximativ 100°C) și presiune obișnuită, și anume: *a)* cristalizarea zeoliților din geluri apoase de alumosilicați alcalini la temperaturi scăzute și presiune obișnuită și *b)* transformarea cristalochimică a unor alumosilicați naturali prin calcinare, tratări cu soluții alcaline sau acide etc.

Zeoliții obținuți prin sinteză se prezintă, de obicei, sub formă de pulberi microcristaline, cu dimensiuni ale cristalelor de ordinul micronilor (între zecimi de microni și 100 μ). Pulberile se folosesc rar ca atare, datorită faptului că opun o rezistență hidrodinamică mare și sînt antrenate ușor de fluidele cu care vin în contact. În procesele de separare și cele catalitice, în strat fix sau fluidizat, se lucrează cu zeoliți granulați. Obținerea granulelor din pulberi se realizează cu sau fără adaos de liant. Există metode de obținere a zeoliților granulați, direct prin sinteză, granulînd în prealabil materia primă și transformînd apoi granulele în zeoliți. Granulele au formă cilindrică sau sferică.

Granularea este o etapă importantă în procesul de obținere a zeoliților, deoarece influențează proprietățile acestora. În procesul de granulare se urmăresc parametri, ca: rezistența mecanică a granulelor, care trebuie să fie cît mai mare, porozitatea secundară, intercristalină (adică porii formați la suprafața cristalelor și între suprafețele cristalelor care se unesc în granulă și care trebuie să opună o rezistență cît mai mică la difuziune) etc. În cazul granulării cu liant, se urmărește ca acesta să nu modifice proprietățile de sorbție ale zeolitului deshidratat, și anume să nu prezinte proprietăți de sorbție nedorite, să nu obtureze porii sitei moleculare și să nu aibă acțiune corosivă asupra cristalelor. În ultimul timp se urmărește obținerea unor granule cu rezistență mecanică mare (de obicei sfere sau microsfere), utilizabile în procesele care folosesc sita moleculară în strat fluidizat.

Proprietățile de sorbție și catalitice ale sitelor moleculare zeolitice sînt determinate de condițiile de sinteză și anume de: compoziția gelului de alumosilicat (valoarea modulului SiO_2/AlO_2 concentrația în alcalii -*p*H etc.), temperatura și presiunea la care are loc cristalizarea, precum și o serie de alte condiții, ca: agitarea, durata cristalizării, condițiile de filtrare și spălarea cristalelor etc., care influențează proprietățile zeoliților cristalizați. Acești factori se studiază cu scopul stabilirii condițiilor optime de sinteză.

Factorul determinant pentru obținerea unui anumit tip de zeolit este compoziția gelului de alumosilicat alcalin (gelul de bază fiind preparat dintr-un amestec de silicat, aluminat și hidroxid alcalin) care este un sistem tetracomponent de forma: $M_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, în care M este cationul unui metal alcalin, de obicei Na. Din geluri cristalizează zeoliți a căror compoziție diferă de cea a gelului inițial.

D. W. Breck a imaginat o schemă a formării cristalelor de zeolit din geluri apoase de alumosilicat alcalin (fig. 3). Ionii hidratați de sodiu polarizează în jurul lor tetraedri de $[SiO_4]^{4-}$ și $[AlO_4]^{5-}$, care se leagă apoi între ei prin intermediul oxigenilor, formînd unitatea structurală de bază (în cazul în speță cubooctaedrul). Cubooctaedrii la rîndul lor se unesc între ei prin intermediul unor punți de oxigen, formînd rețeaua cristalină hidratată de alumosilicat alcalin.

Compoziția zeoliților formați se poate reprezenta (pentru celula elementară) prin formula: $M_{x/n}[(AlO_2)_x (SiO_2)_y]. MH_2O$, în care n reprezintă valența cationului (tabela 2), iar $(AlO_2)_x (SiO_2)_y$ — compoziția scheletului de alumosilicat.

Relația dintre compoziția gelului de bază și tipul de zeolit care cristalizează se reprezintă în diagrame de echilibru (fig. 4 și 5) în care se delimitează domeniile de cristalizare ale diferitelor tipuri de zeoliți. Temperatura influențează echilibrul fazelor, îngustînd sau lărgind domeniile de cristalizare, de aceea, la diferite temperaturi de geluri, de o anumită compoziție, se obțin zeoliți de diferite tipuri.

Cel mai bine studiată este sinteza zeoliților de sodiu, aplicată și industrial pentru obținerea diferitelor tipuri de zeoliți, dintre care cei mai răspîndiți sînt cei de tip A și tip X, și mai recent cel de tip Y. S-a studiat, de asemenea, posibilitatea obținerii

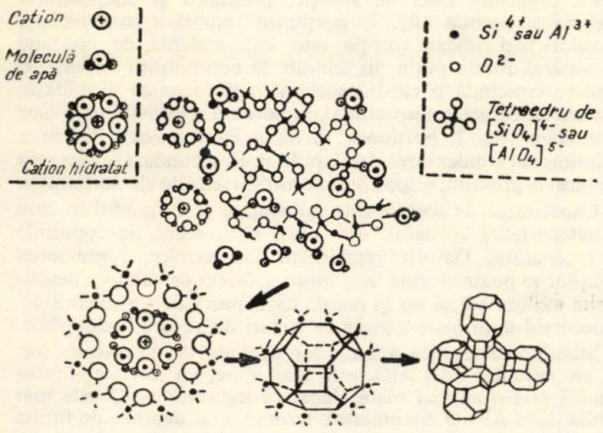


Fig. 3. Schema cristalizării zeolitului de tip NaA din geluri alcaline de alumosilicat, după D. W. Breck.

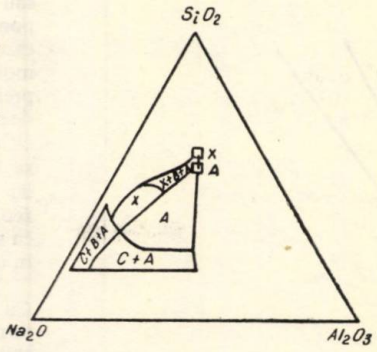


Fig. 4. Cîmpurile de cristalizare a diferiților zeoliți din geluri alcaline de alumosilicat la 100 °C.

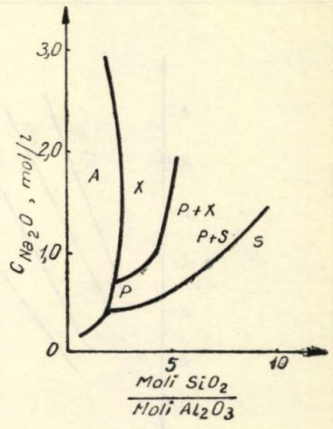


Fig. 5. Cîmpurile de cristalizare a diferiților zeoliți din geluri alcaline de alumosilicat la 70°C.

altor forme cationice ale zeoliților, direct prin sinteză. S-au obținut astfel zeoliți de potasiu, care au diametrul porilor mai mic decît cei de sodiu și zeoliți de litiu. Obținerea prin sinteză directă a altor forme cationice de Ca, Ba, Sr, Mg, Co, Ni, Cu, Ag etc. nu a dat rezultate. Acestea se obțin de zeoliții de sodiu prin schimb ionic în mediu apos.

Diferitele forme cationice ale aceluiași zeolit se deosebesc prin proprietățile lor de sorbție (selectivitate și capacitate de sorbție), catalitice și de schimb ionic.

Influență asupra proprietăților zeoliților are și granulometria cristalelor, care depinde de condițiile în care decurge creșterea cristalelor. Astfel, cristalele mici determină o porozitate secundară mare în granulele de zeolit, în schimb cristalele mari prezintă o rezistență mecanică scăzută. Între aceste limite există un interval optim de dimensiuni.

Prin a doua metodă de sinteză se procedează la transformarea unor alumosilicați naturali în zeoliți. Cel mai des ca materie primă se folosește caolinul, care se transformă prin calcinare în metacaolinit cu structură metastabilă, amorfă și care se transformă în zeolit prin tratare cu hidroxid, silicat sau aluminat de sodiu. Schematic procesul de obținere a zeolitului de tip NaA se poate reprezenta astfel:

$$\underset{\text{caolin}}{2\ Al_2Si_2O_5(OH)_4} \xrightarrow{600-700^\circ C} \underset{\text{metacaolinit}}{2Al_2Si_2O_7} + 4H_2O$$

$$\xrightarrow[100^\circ]{12\ NaOH\ (-6\ H_2O)} \underset{\text{zeolit de tip A (NaA)}}{Na_{12}\ [(AlO_2)_{12}\ (SiO_2)_{12}] \cdot 27\ H_2O}$$

Tratarea alcalină poate fi realizată și în cazul unor granule de metacaolinit, obținute prin calcinarea caolinului granulat. Avantajul metodei constă în obținerea unor granule de sită moleculară, fără liant, cu proprietăți de sorbție și mecanice superioare.

Proprietățile sitelor moleculare zeolitice

Caracteristicile structurale ale zeoliților le conferă proprietăți care stau la baza aplicării lor în trei domenii: *a)* procese de sorbție; *b)* procese catalitice; *c)* procese de schimb ionic.

Persorbția în porii și cavitățile sitelor moleculare zeolitice se deosebește de sorbția fizică pe suprafața sorbanților amorfi. Cu toate acestea unii autori, mai ales în cazul sorbției substanțelor nepolare pentru calcularea echilibrului de sorbție aplică teoria potențialelor de adsorbție a lui Polányi-Dubinin.

Echilibrul de sorbție pe sitele moleculare zeolitice este influențat de trei categorii de factori:

a) Caracteristicile sorbantului și anume ale sitei moleculare propriu-zise, ale liantului și ale texturii granule.

b) Caracteristicile sorbatului: dimensiunea critică și polaritatea moleculelor.

c) Condiții externe: temperatura, presiunea sau concentrația sorbatului, natura și concentrația substanțelor aflate în amestec și altele.

Fiind și un proces exoterm, sorbția este favorizată de scăderea temperaturii (fig. 6, 10 și 13). Cu toate acestea, datorită forțelor puternice care determină sorbția în porii sitei și stabilității termice a zeoliților, scăderea capacității de sorbție cu temperatura este mai puțin marcată decît la sorbanții amorfi (fig. 13), ceea ce permite efectuarea proceselor de persorbție și la temperaturi ridicate și în condiții adiabatice.

Tabela 2

COMPOZIȚIA UNOR SITE MOLECULARE ZEOLITICE

Denumirea	Compoziția celulei elementare	Simetria	Diametrul porilor, Å
Zeoliți naturali:			
Chabazit	$Ca_4(AlO_2)_8(SiO_2)_{16} \cdot 26\ H_2O$	romboedrică	3,0–5,2
Faujazit	$(Na_2, Ca, Mg)_{60}[(AlO_2)_{60}(SiO_2)_{132}] \cdot 260H_2O$	cubică	8
Analcim	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}] \cdot 16\ H_2O$	cubică	2,8
Mordenit	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24\ H_2O$	ortorombică	4,0
Zeoliți sintetici:			
Zeolit tip A	$Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27\ H_2O$	cubică	4,2
Zeolit tip X	$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 264\ H_2O$	cubică	8
Zeolit de tip Y	$Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 264\ H_2O$	cubică	8
Zeolit de tip B	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{11}] \cdot 15\ H_2O$	cubică	3,5
Zeolit ZK-4	$Na_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{15}] \cdot 27\ H_2O$	cubică	
Mordenit sintetic	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24\ H_2O$	ortorombică	6,6

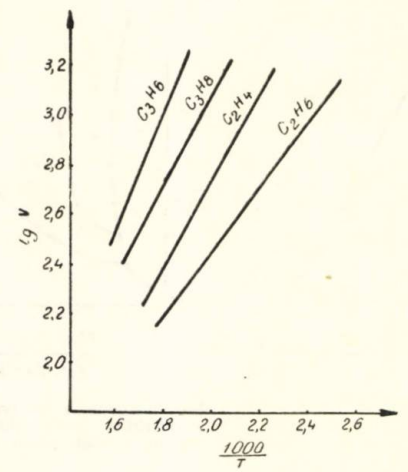


Fig. 6. Sorbţia hidrocarburilor nesaturate (C_3H_6 şi C_2H_4) şi saturate (C_3H_8 şi C_2H_6) pe zeoliţi de tip A în coordonatele: volumul specific de adsorbţie (V) ca funcţie de valoarea internă a temperaturii absolute.

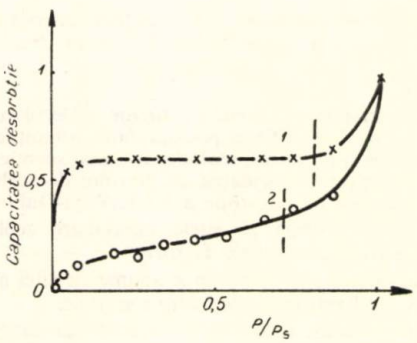


Fig. 7. Izotermele de adsorbţie ale benzenului pe site moleculare de tip AgA (1) şi NiA (2).

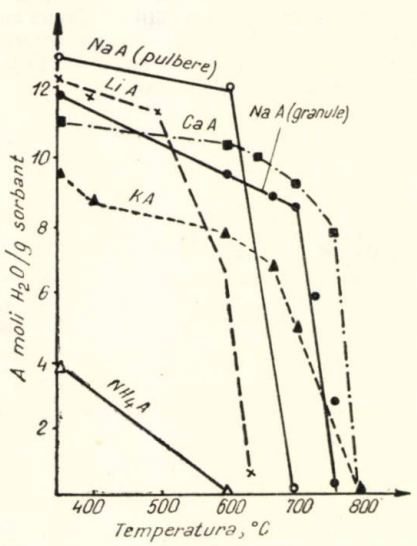


Fig. 8. Stabilitatea termică a zeolitului de tip A în diferite forme cationice.

La capacităţi mici de sorbţie, presiunea şi concentraţia favorizează sorbţia (fig. 7, porţiunea iniţială a izotermelor). La valori mai ridicate sorbţia este independentă de presiune sau variază foarte puţin, în schimb, la concentraţii ridicate, o pondere crescîndă o capătă sorbţia în porozitatea secundară, care are un caracter nespecific şi micşorează selectivitatea sitelor moleculare (fig. 7, porţiunea finală a izotermelor). Pentru a preîntîmpina condensarea capilară în porii secundari se lucrează de obicei la presiuni, respectiv concentraţii scăzute ale sorbatului.

Capacitatea de sorbţie este influenţată şi de gradul în care se îndepărtează sorbatul din porii sitei, adică de condiţiile de regenerare. Datorită stabilităţii lor termice, regenerarea zeoliţilor se poate efectua în condiţii suficient de energice pentru ca sita moleculară să nu îşi piardă capacitatea de sorbţie iniţială în decursul unui mare număr de cicluri de adsorbţie-desorbţie.

Stabilitatea termică a zeoliţilor depinde de compoziţia lor. Cu cît modulul SiO_2/AlO_2 este mai mare, cu atît stabilitatea termică este şi ea mai mare, deoarece legătura Si—O este mai stabilă decît Al—O. Stabilitatea termică mai depinde de forma cationică, de anumite condiţii de obţinere şi granulare (fig. 8) etc.

În condiţii externe identice, capacitatea de sorbţie a diferitelor substanţe pe sitele moleculare zeolitice şi selectivitatea sitei sînt determinate de caracteristicile sorbantului şi ale sorbatului.

În porii sitei se pot sorbi numai acele substanţe a căror dimensiune critică (adică dimensiunea maximă în secţiune minimă, fig. 9) este mai mică decît diametrul porilor. Această selectivitate geometrică permite separarea substanţelor după forma şi dimensiunile moleculelor lor, ceea ce are o mare eficacitate în cazul substanţelor cu proprietăţi apropiate, dar de dimensiuni diferite (adică acolo unde alte metode de separare au o eficienţă scăzută), de exemplu în cazul separării hidrocarburilor parafinice normale şi *izo* (tabela 3 şi fig. 10). Astfel, dintr-un amestec de *n*- şi *i*-butan se adsoarbe pe o sită moleculară de tip 5A aproape în exclusivitate *n*-butanul (tabela 3). Sorbanţii amorfi nu prezintă această selectivitate. Un exemplu similar este sorbţia dintr-un amestec de *n*- şi *i*-pentan (fig. 10).

Tabela 3

SORBŢIA *n*- ŞI *i*-BUTANULUI PE DIFERIŢI SORBANŢI

Sorbat	Temperatura, °C	Presiunea, mm Hg	% de greutate a sorbatului în:		
			sită moleculară tip 5A	gel de silice	alumină activată
n-Butan	25	47	9,8	3,4	24
i-Butan	25	98	0,5	4,8	26

În afara selectivităţii geometrice sitele moleculare zeolitice prezintă şi o selectivitate fizică, determinată de caracterul lor puternic polar şi care se manifestă printr-o afinitate mai mare faţă de substanţele polare, în ordinea crescîndă a polarităţii lor (fig. 11), iar în cazul hidrocarburilor printr-o afinitate crescîndă în ordinea gradului lor crescînd de nesaturare (fig. 6). Această selectivitate se manifestă numai faţă de substanţele care pot pătrunde în porii sitei. Ea nu modifică selectivitatea geometrică, dar determină capacităţi mari de sorbţie, mai ales la concentraţii mici ale sorbatului (fig. 12), care se menţin şi la temperaturi ridicate (fig. 13) şi la viteze relativ mari ale fluidului. În general, capacitatea dinamică de sorbţie a sitelor moleculare zeolitice are valori mai apropiate de capacitatea statică decît în cazul altor sorbanţi, ceea ce permite efectuarea operaţiilor de sorbţie şi a celor catalitice în condiţii dinamice.

O direcţie relativ nouă către care s-a îndreptat atenţia cercetătorilor în ultimii ani este aplicarea sitelor moleculare zeolitice în diferite procese catalitice, în care fie că au rol de catalizator, fie că servesc drept suport pentru diferiţi catalizatori metalici (de Ni, Pt, Pd, Pb etc.). În toate cazurile avantajul primordial al aplicării zeoliţilor în procesul de cataliză este înalta selectivitate care se obţine. Astfel se poate realiza cataliza dirijată a unor substanţe aflate în amestec, ca de exemplu în procesele de hidrocracare ale benzinelor, de izomerizare a hidrocarburilor, procese de oxidare etc. Deoarece procesul catalitic se desfăşoară în interiorul canalelor intracristaline ale zeoliţilor, proprietăţile catalitice sînt legate de cele de sorbţie. Astfel, la capacităţi de sorbţie ridicate se observă şi conversii bune şi invers.

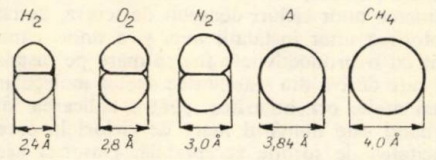


Fig. 9. Dimensiunile critice ale unor molecule gazoase mono- şi biatomice.

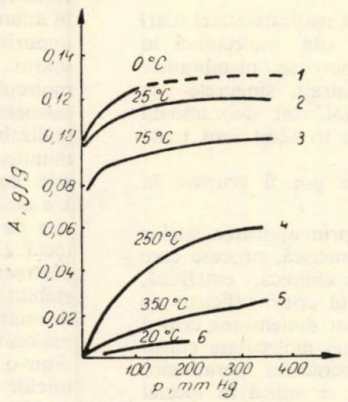


Fig. 10. Izotermele de adsorbţie ale unor hidrocarburi pe zeolitul sintetic de tip (CaA) 5 A:
1—5 — *n*-pentan; *6*—*i*-pentan.

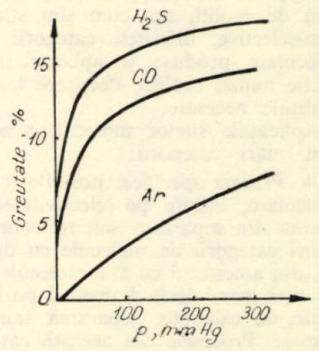


Fig. 11. Izotermele de adsorbţie ale substanţelor gazoase polare (H_2S, CO) şi nepolare (Ar) pe site moleculare sintetice de tip 5A (CaA).

Zeoliţii în stare hidratată au proprietăţi de schimb ionic, putînd schimba cationul lor cu cationi simpli sau complecşi, mono-, bi- şi trivalenţi. Operaţia decurge relativ uşor, prin tratarea zeolitului cu soluţii apoase care conţin cationul respectiv sub formă de săruri, în condiţii statice sau dinamice. Zeoliţii prezintă o selectivitate marcată faţă de cationii de diferite specii. De exemplu, zeolitul de tip X are o mare afinitate pentru ionii de Ag, în schimb reţine foarte greu ionii de litiu, iar zeolitul de tip A reţine cu mare uşurinţă ionii de cobalt, dar are o capacitate de schimb foarte redusă pentru ionii de nichel. Este interesantă afinitatea zeoliţilor pentru cationi, ai căror izotopi radioactivi rezultă ca deşeuri sau se află în concentraţii foarte mici în diferite materiale. Această proprietate se aplică pentru separarea izotopilor radioactivi cu scopul recuperării sau îndepărtării lor.

Un interes deosebit îl prezintă atît din punct de vedere teoretic (pentru studierea naturii legăturii sorbant-sorbat în porii sitelor moleculare) cît şi din punct de vedere practic (în legătură cu aplicarea lor în procese catalitice) formele decationizate ale zeoliţilor în care rolul de cation îl are protonul. Decationizarea nu se poate realiza prin mijloace clasice, adică tratarea zeoliţilor cu acizi, deoarece la *p*H-uri scăzute reţeaua de alumosilicat se distruge ca urmare a dizolvării aluminiului. Din aceeaşi cauză zeoliţii nu pot fi aplicaţi în procesele care decurg la *p*H-uri scăzute. În ultimul timp s-a realizat sinteza unor zeoliţi care au rezistenţă mai mare la acizi, dintre care cel mai bine studiat este zeolitul de tip Y.

Decationizarea se poate realiza obţinînd zeolitul de amoniu, care prin calcinare pierde amoniac, în reţea rămînînd protonul. Gradul de decationizare depinde de proporţia în care se poate înlocui cationul din zeolit cu cel de amoniu. Valoarea maximă se realizează la zeolitul de tip Y, care se aplică din ce în ce mai mult în diferite procese catalitice.

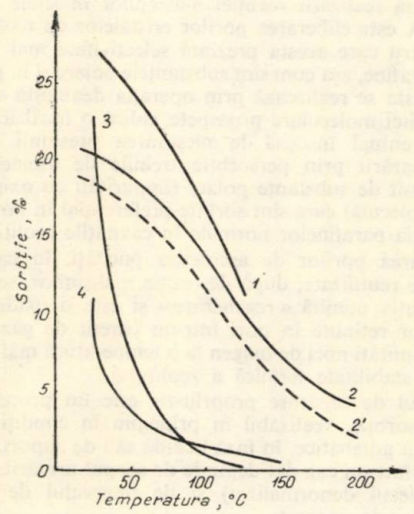


Fig. 12. Izobarele de adsorbţie ale apei pe diferiţi sorbanţi (p = 10 mm Hg):
1 — sită moleculară de tip 13X; *2* — sită moleculară de tip 5A; *3* — gel de alumosilicat; *4* — alumină activată.

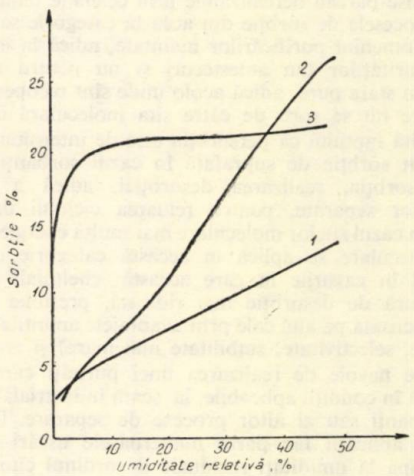


Fig. 13. Echilibrul de sorbţie al apei, pe diferiţi sorbanţi ca funcţie de umiditatea relativă:
1 — alumină activată; *2* — gel de silice; *3* — sită moleculară de tip CaA.

Aplicaţiile sitelor moleculare zeolitice

Deşi cercetarea a dus în ultimul timp la realizarea unei mari varietăţi de substanţe cu proprietăţi de sită moleculară în afară de zeoliţi, aşa cum sînt sticlele poroase, membranele perm-selective, diferitele categorii de clatraţi, singurele site moleculare produse şi aplicate industrial sînt deocamdată practic numai zeoliţii, deoarece întrunesc în acest sens toate condiţiile necesare.

Aplicaţiile sitelor moleculare zeolitice pot fi grupate în două mari categorii:

A. Procese specifice, posibile numai prin aplicarea sitelor moleculare, bazate pe selectivitatea geometrică, procese care constau din separarea sau transformarea chimică, catalitică, a unei categorii de molecule cu diametrul critic suficient de mic, din amestecul cu alte molecule a căror dimensiune critică este mai mare decît diametrul porilor sitei moleculare considerate, de exemplu, separarea sau hidrocracarea parafinelor normale. Procesele din această categorie se aplică în special pentru separarea sau transformarea chimică a componenţilor majori din amestecuri, şi anume a celor componenţi care sînt sorbiţi de către sita moleculară.

Importanţa tehnologică a proceselor din această categorie iese în evidenţă dacă se ţine seama de faptul că separarea se face pe baza diferenţei dintre forma (şi dimensiunea) moleculelor. Or, proprietăţile substanţelor (ca, de exemplu, proprietăţile funcţionale în seriile homologe ale hidrocarburilor) şi implicit aplicarea lor în diferite procese chimice, sînt legate mai mult de forma moleculelor decît de masa lor moleculară, ca de exemplu separarea *n*-alcanilor din benzine, cu scopul utilizării lor la sinteza detergenţilor biodegradabili, biodegradabilitatea fiind legată de forma şi dimensiunea moleculelor de hidrocarbură. Aceste separări se realizează de obicei într-o singură operaţie tehnologică. Alte procese de separare, ca de exemplu cele bazate pe rectificare, permit în cel mai bun caz separarea unui număr de n homologi (de exemplu parafine normale) chiar din amestecuri relativ simple de substanţe cu volatilităţi apropiate, într-un număr de cel puţin $2n + 1$ operaţii tehnologice şi nu pot fi aplicate deloc în cazul amestecurilor complexe, conţinînd numeroase substanţe cu volatilităţi apropiate şi amestecuri azeotropice (benzinele grele, petrolul).

B. Procese de separare prin sorbţie şi schimb de ioni şi unele procese catalitice, nespecifice pentru sitele moleculare, adică realizabile şi cu ajutorul altor sorbanţi, schimbători de ioni şi catalizatori, bazate pe selectivitatea fizică a sitelor moleculare. În asemenea procese sitele moleculare sînt aplicate în locul altor sorbanţi, catalizatori sau schimbători de ioni, fără ca să existe o deosebire fundamentală calitativă între cazul aplicării sitelor sau altor substanţe.

Deosebirea mare există însă în ceea ce priveşte intensitatea sorbţiei pe site moleculare. Aceasta modifică parametrii de operare care duc la îmbunătăţiri cantitative esenţiale, exprimate prin puritatea substanţelor, randamente, conversii etc., ale căror valori atinse păreau nerealizabile prin celelalte mijloace tehnologice. Procesele de sorbţie din această categorie se aplică mai mult în domeniul purificărilor înaintate, adică la îndepărtarea microimpurităţilor din amestecuri şi nu pentru recuperarea acestora în stare pură, adică acolo unde sînt recuperaţi componenţii care nu se sorb de către sita moleculară considerată.

Datorită faptului că persorbţia este de intensitate mult mai mare decît sorbţia de suprafaţă în cazul sorbanţilor amorfi, adică adsorbţia, realizarea desorbţiei, adică a recuperării substanţelor separate, pentru reluarea ciclului de separare, necesită în cazul sitelor moleculare mai multă energie. De aceea, sitele moleculare se aplică în această categorie de procese, în special în cazurile în care această cheltuială de energie (temperatură de desorbţie mai ridicată, presiune mai joasă) este compensată pe altă cale prin avantajele amintite (capacitate de sorbţie, selectivitate, stabilitate mai mare) şi anume:

a) este nevoie de realizarea unei purităţi care nu poate fi obţinută în condiţii aplicabile la scară industrială cu ajutorul altor sorbanţi sau al altor procese de separare. Din această grupă de aplicaţii fac parte numeroasele uscări de gaze şi lichide, pînă la umidităţi reziduale de ordinul cîtorva p.p.m., separarea produselor sulfuroase din gaze şi lichide, reţinerea urmelor de metale grele, eventual de deşeuri radioactive din soluţii apoase prin schimb ionic şi altele.

b) cazurile în care procesul trebuie realizat pentru obţinerea unor avantaje tehnice în condiţii care ar duce la dezactivarea imediată sau treptată dar rapidă a altor sorbanţi, schimbători de ioni sau catalizatori, nu influenţează decît în mică măsură caracteristicile sitelor moleculare şi aceasta în mod reversibil în anumite limite (temperaturi înalte, prezenţa anumitor microimpurităţi, prezenţa apei lichide, un număr mare de cicluri scurte). Aceste cazuri se leagă, în esenţă, de stabilitatea sitelor moleculare, iar folosirea lor în procese ciclice de separare la temperaturi ridicate permite, datorită vitezelor mari de transport realizabile, obţinerea unor cicluri deosebit de scurte, de cîteva minute, deci folosirea unor instalaţii mici şi a unor cantităţi mici de sorbant cu o productivitate foarte mare pe instalaţie. Un alt avantaj care derivă din stabilitatea sitelor moleculare şi este de cele mai multe ori hotărîtor pentru aplicarea lor în locul altor sorbanţi este numărul mare de cicluri la care îşi păstrează capacitatea de sorbţie acceptabilă. Datorită acestei stabilităţi, o şarjă de sorbant este folosită timp de mai mulţi ani, în multe mii de cicluri, şi astfel preţul relativ ridicat al sitelor moleculare, care rezultă tocmai din cauza consumului redus, dintr-o producţie de volum mic, practic nu influenţează cheltuielile de fabricaţie în procesele în care sînt aplicate.

Dintre procesele de separare specifice pentru aplicarea sitelor moleculare, cele mai importante din punct de vedere practic sînt separările de parafine normale din amestecuri complexe de hidrocarburi. Importanţa acestor procese se datoreşte faptului că separarea urmăreşte în cele mai multe cazuri producerea simultană atît a parafinelor cît şi a amestecurilor deparafinate, ambele de mare valoare ca materii prime în industria chimică şi carburanţi superiori octanici.

Separarea parafinelor normale cu ajutorul sitelor moleculare se bazează pe sorbţia acestora în porii cu diametrul de 4,9 Å a formelor de calciu ale zeoliţilor sintetici de tip A, care permit trecerea prin pori spre cavităţi a parafinelor normale cu diametrul critic de 4,89 Å nu însă şi a moleculelor, de izoparafine, cu diametrul de 5,58 Å şi mai mare şi cu atît mai puţin a cicloparafinelor şi aromaticelor cu diametrul critic şi mai mare. Diametrul critic al acestor clase de molecule fiind independent de greutatea lor moleculară, sitele moleculare de tip 5 A permit separarea prin persorbţie a amestecurilor de *n*-alcani teoretic între orice limite ale numărului de atomi de carbon, din amestecuri de hidrocarburi oricît de complexe.

Procesele de separare a *n*-alcanilor din fracţiuni petroliere au fost aplicate întîi pentru obţinerea amestecurilor celorlalte hidrocarburi, libere de *n*-alcani, amestec care prezintă proprietăţi superioare de carburant (cifră octanică mai ridicată). Aceasta a dus la elaborarea mai întîi a procedeelor de separare care nu produc *n*-alcani de concentraţie ridicată. Mai tîrziu s-a pus accentul tot mai mare pe obţinerea *n*-alcanilor la o puritate ridicată, care s-au dovedit a fi materii prime ideale pentru sinteza detergenţilor «moi», biodegradabili, similari cu detergenţii care se obţin din produse naturale. Asemenea procese care produc *n*-alcani concentraţi au fost de aceea elaborate întîi pentru denormalizarea petrolurilor conţinînd *n*-alcani $C_{11} - C_{14}$, şi peste C_{14}.

Condiţia realizării sorbţiei *n*-alcanilor în sitele moleculare de tip 5 A este eliberarea porilor cristalelor de zeolit de substanţe pentru care acesta prezintă selectivitate mai mare decît pentru parafine, aşa cum sînt substanţele polare şi în primul rînd apa. Aceasta se realizează prin operaţia denumită «activare», în cazul sitei moleculare proaspete, adică o încălzire la 300—400°C, eventual însoţită de micşorarea presiunii. Amestecul supus separării prin persorbţie trebuie de asemenea să fie practic lipsit de substanţe polare (impurităţi cu oxigen, sulf şi azot în moleculă) care sînt sorbite preferenţial în pori şi împiedică sorbţia parafinelor normale în cavităţile zeolitice.

Eliberarea porilor de asemenea purităţi, în cazul sitelor moleculare reutilizate, după desorbţia *n*-alcanilor, se realizează prin operaţia numită «regenerare» şi este o oxidare lentă a moleculelor reţinute în pori într-un curent de gaz inert care conţine cantităţi mici de oxigen la o temperatură mai joasă decît limita de stabilitate termică a zeolitului.

Procesul de separare propriu-zis este un proces ciclic de sorbţie-desorbţie, realizabil în principiu în condiţii izoterme, izobare sau adiabatice, în fază lichidă sau de vapori. Modul de lucru ales într-un caz dat depinde de scopul urmărit (parafinele sau amestecul denormalizat) şi de intervalul de fierbere a amestecului de separat.

Procedeele care au intrat în practica industrială în urma exploatării relativ îndelungate întîi în piloţi mari, apoi în instalaţii industriale sînt, de fapt, variante a două tipuri de bază elaborate iniţial, cărora cu timpul li s-au aplicat numeroase îmbunătăţiri: procesul IZOSIV, care decurge în fază de vapori

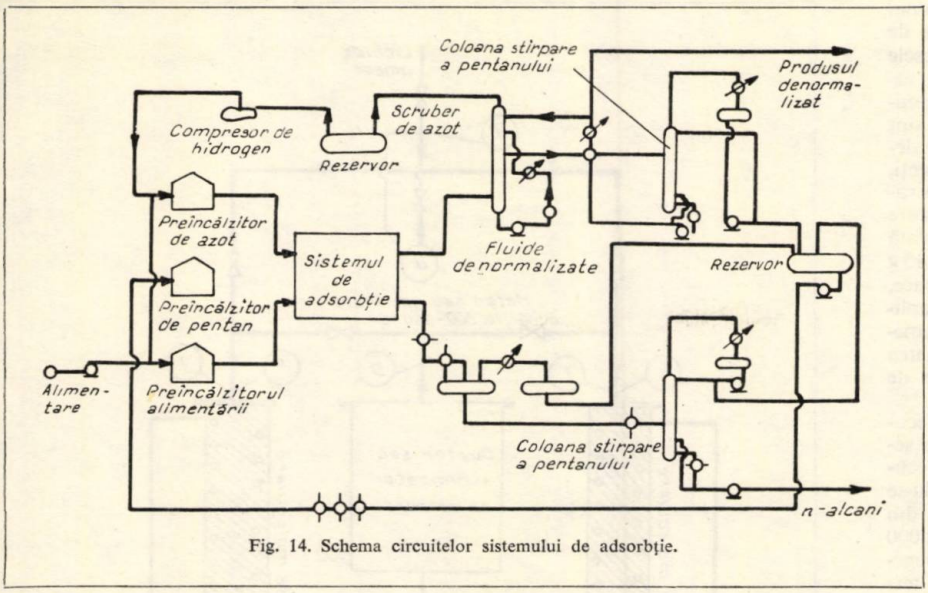


Fig. 14. Schema circuitelor sistemului de adsorbție.

în condiții apropiate de cele adiabatice, și procesele MOLEX și British Petroleum, în care sorbția decurge în fază lichidă. Ambele se practică în prezent în diferite variante în paturi fixe de zeolit (fig. 14 și 15).

Aceste procese au trecut și continuă să treacă printr-un proces de perfecționare pe baza cercetărilor vaste generate de importanța practică a produselor obținute, de ponderea cu care aceste produse participă la prețul produselor fabricate din *n*-alcani (detergenți, plastifianți) și de apariția altor procedee de obținere a detergenților. Aceste perfecționări au urmărit realizarea unui optim de capacitate de sorbție și a unor viteze maxime de sorbție și de desorbție a *n*-alcanilor, corespunzînd unei productivități maxime a instalației, la puritatea necesară. Acest optim este determinat de faptul că creșterea capacității de sorbție necesită lungirea ciclului, deși mărește randamentul pe ciclu, iar scurtarea ciclului înseamnă micșorarea capacității de sorbție utilizate, deci micșorarea randamentului pe ciclu, în schimb mărirea numărului de cicluri pe unitatea de timp. De asemenea, s-au adus îmbunătățiri importante în faza de desorbție prin intercalarea unor purjări cu gaze inerte pentru îndepărtarea componenților nesorbiți dar reținuți după sorbție între și pe suprafața particulelor de zeolit, folosirea unor eluanți ușor de separat din amestecul desorbit (de exemplu *n*-alcani inferiori în cazul separării *n*-alcanilor superiori). S-au propus procese în care, pe baza unei deplasări de echilibru, alternează sorbția *n*-alcanilor inferiori, și sorbția *n*-alcanilor superiori ținînd seama de faptul că sitele moleculare prezintă capacități de sorbție diferite în funcție de greutatea moleculară a *n*-alcanilor în general avînd afinitate mai mare pentru cei superiori.

Scurtarea ciclurilor este condiția măririi productivității instalației pe unitatea de cantitate de sorbant. Aceasta, la rîndul ei, constituie factorul determinant al rentabilității acestor procedee și este condiționată de automatizarea avansată a procesului. Sub acest aspect procesele de denormalizare cu site moleculare s-au putut dezvolta tocmai în condițiile existenței acestor mijloace moderne de conducere a proceselor chimice, devenite mijloace curente la îndemîna tehnologilor.

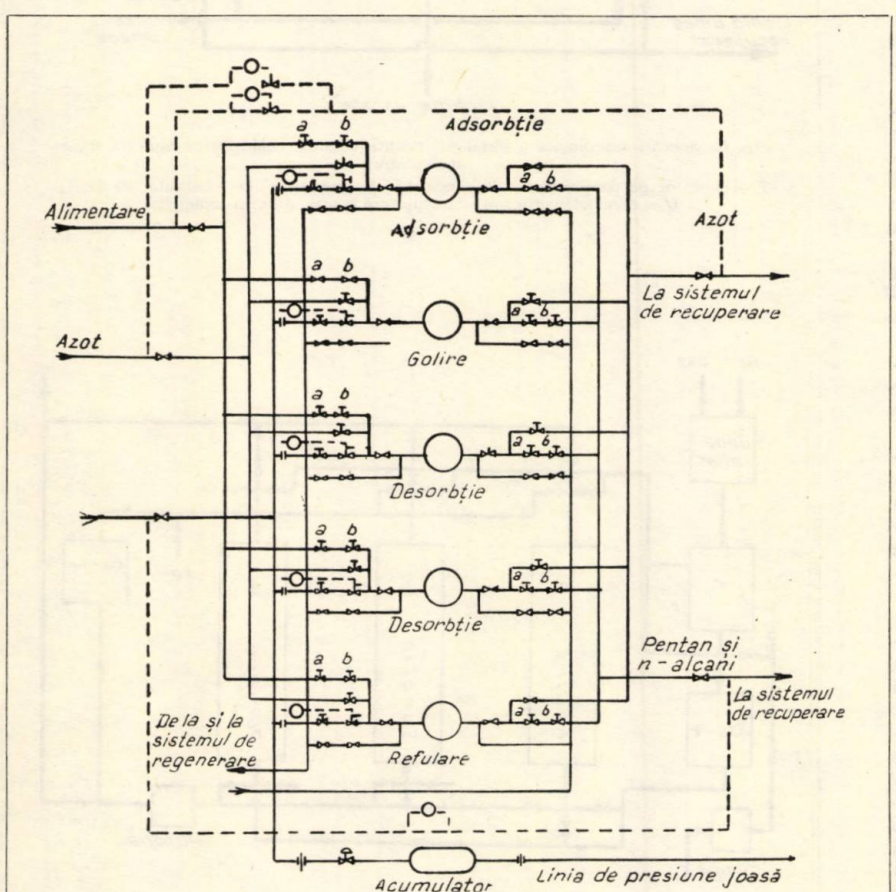


Fig. 15. Schema circuitelor de recuperare a produselor.

Din punct de vedere economic procedeele de separare a *n*-alcanilor cu ajutorul sitelor moleculare sînt caracterizate de investiții inițiale mari, datorită gradului înalt de automatizare necesar realizării ciclurilor scurte, la temperaturi ridicate. În schimb, din aceleași motive sînt caracterizate prin cheltuieli de exploatare foarte mici în comparație cu alte procedee de separare.

Din aceeași categorie de separări pe site moleculare fac parte și unele procese de separare a gazelor, dintre care primul realizat industrial a fost cel de separare a argonului de oxigen. De asemenea, au fost realizate separări de substanțe polare, ca separări de alcooli, separări și purificări de olefine și diene, precum și separări și numeroase lucrări preparative din chimia analitică, toate bazate pe selectivitatea sitelor moleculare zeolitice.

Celelalte procese de separare cu site moleculare, care folosesc selectivitatea fizică, se aplică, în cazul îndepărtării cantităților mici de substanțe polare din amestecuri nepolare, la purificarea înaintată a amestecurilor gazoase și lichide, dintre care un loc de primă importanță îl ocupă uscarea înaintată a gazelor și a lichidelor (fig. 16). Uscarea înaintată a materiilor prime ale multor procese chimice este o condiție a realizării acestora. Deoarece asemenea uscări pot fi realizate în condiții mult mai avantajoase cu ajutorul sitelor moleculare decît prin apli-

carea altor metode, acesta a devenit unul dintre domeniile cele mai importante de aplicare a sitelor moleculare în procesele industriale. Sitele moleculare permit uscarea gazelor şi lichidelor pînă la umidităţi reziduale de 1—2 p.p.m., nu sînt sensibile faţă de multe impurităţi care dezactivează foarte repede ceilalţi sorbanţi, pot realiza deshidratarea şi la temperaturi relativ ridicate (100—150°C), la care ceilalţi sorbanţi sînt inactivi. Totodată ei prezintă capacităţi de sorbţie de 5—15 g H_2O/100 g sorbant în condiţii dinamice, la viteze mult mai mari decît cele aplicabile în cazul altor sorbanţi. De asemenea, păstrează 60 — 70% din capacitatea de sorbţie şi după mai multe mii de cicluri.

Selectivitatea fizică a sitelor moleculare este, de asemenea folosită pentru separarea compuşilor cu sulf din amestecurile de hidrocarburi uşoare, realizîndu-se o micşorare a concentraţiei sulfului din fracţiuni de propan-butan de la 2 000 pînă la 20—50 p.p.m. În acest caz regenerarea sorbantului se face pe cale termică, ceea ce permite recuperarea mai mult sau mai puţin completă a sulfului.

Sitele moleculare sînt folosite curent în practica industrială şi de laborator pentru realizarea altor separări de gaze din această categorie, ca separarea componenţilor amestecului de metan, oxid de carbon, azot, oxigen, purificarea gazelor la sinteza amoniacului (mai ales separarea oxidului de carbon din aceste gaze), separarea bioxidului de carbon din gazele de ardere şi altele (fig. 17).

Mobilitatea ionilor metalici din structura sitei moleculare zeolitice este aplicată în mai multe procese de schimb ionic şi este totodată un mijloc pentru « reglarea» porozităţii sitei.

Un domeniu de aplicare a sitelor moleculare relativ recent descoperit şi de mare viitor este cel al catalizei eterogene. Lucrările din acest domeniu tind din ce în ce mai mult să cuprindă toate procesele în care s-au aplicat catalizatori de alt tip şi au dus la descoperirea altor procese catalitice posibile tocmai datorită selectivităţii de tip special, al celei geometrice, ale sitelor moleculare. În majoritatea acestor procese se folosesc site moleculare de tip X şi Y cu pori mari, după încărcarea lor cu diferiţi ioni metalici prin schimb de ioni sau prin alte mijloace, de exemplu reducerea sărurilor metalelor grele.

Necesitatea folosirii unor site moleculare s-a ivit mai întîi în legătură cu unele probleme de separare şi anume la purificarea avansată a dizolvanţilor de polimerizare şi a monomerilor. O dată cu utilizarea în acest scop a zeoliţilor importanţi s-au făcut lucrări de cercetare pregătitoare pentru realizarea în cel mai scurt timp a sintezei unui tip de sită moleculară, care să servească la cunoaşterea proceselor de sorbţie şi pe baza experienţei cîştigate, la extinderea aplicării sitelor moleculare din ce în ce mai perfecţionate, de producţie proprie. Folosind în acest scop experienţa de laborator a Institutului politehnic « Gheorghe Gheorghiu-Dej», s-a pus la punct producerea primului tip de sită moleculară sub formă granulată fără liant din caolin, pe baza unui proces brevetat în ţara noastră şi în alte state*. Acest tip, denumit SMP-1, cu

* Brevet R.P.R. 42710 din 1963.

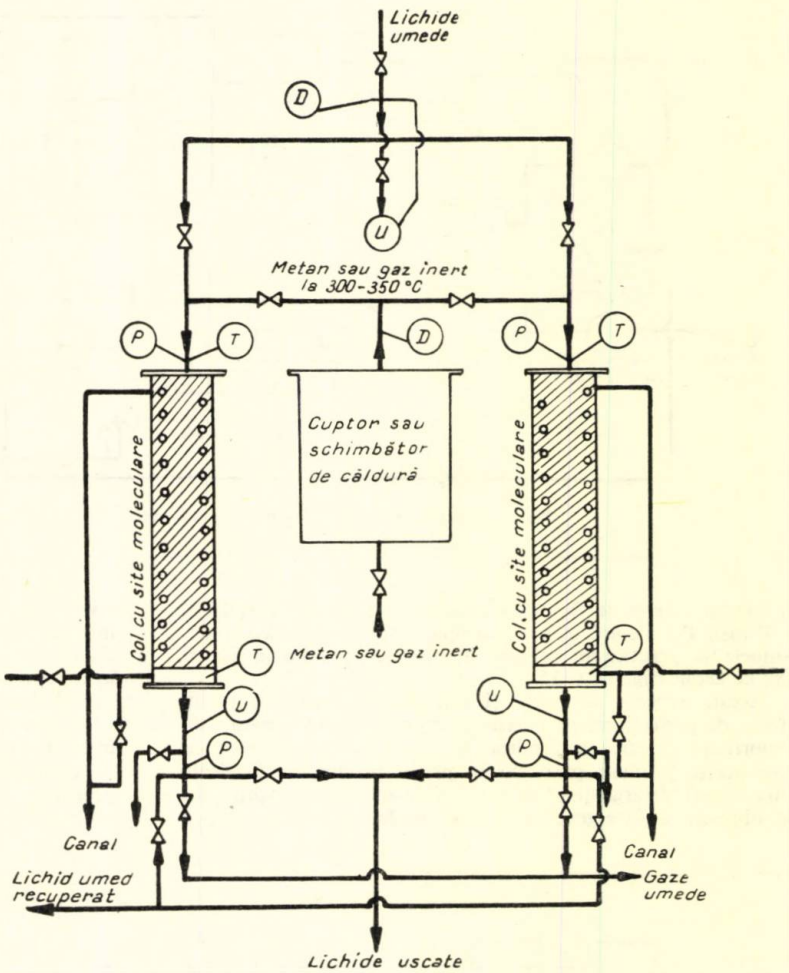


Fig. 16. Schemă tehnologică a instalaţiei pentru uscarea lichidelor cu ajutorul sitelor moleculare:
T — indicator de temperatură; *P* — indicator de presiune; *D* — indicator de debit; *U* — conductometru sau altă aparatură pentru dozarea umidităţii.

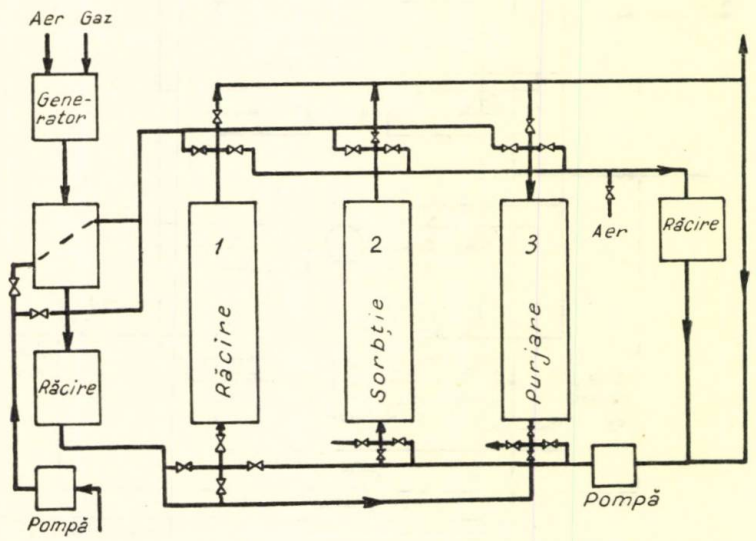


Fig. 17. Schemă tehnologică de purificare a azotului de generator (îndepărtarea apei şi bioxidului de carbon simultan).

Tabela 4

REZULTATELE OBȚINUTE LA USCAREA UNUI AMESTEC DE XILENI CU AJUTORUL ALUMINEI ȘI AL SITELOR MOLECULARE ZEOLITICE ÎNTR-O RAFINĂRIE

Sorbantul	Alumină	Sită moleculară SMP-1
Cantitatea de sorbant în coloana de uscare, kg	1 000	50
Umiditatea inițială a amestecului de xileni, p.p.m.	40–50	40–50
Umiditatea finală, p.p.m.	15–20	2–6
Durata ciclului de uscare, h	8	24–30
Viteza volumară de uscare, l/l.h.	3–4	60–80

pori de 4 Å pentru forma de sodiu și de 5 Å pentru forma de calciu, prezintă o capacitate de sorbție de 16—17 g/100 g în producția industrială și o rezistență mecanică superioară altor tipuri de site moleculare, și anume de 2—3 kg/mm². Paralel s-au pus la punct procesele de fabricare a altor tipuri de site moleculare mai perfecționate, din soluții de silicați și aluminați de sodiu, a căror producere industrială este în pregătire.

Sitele moleculare produse în laborator și piloți au fost verificate în procesele de uscare a gazelor și lichidelor. Apoi s-a trecut la aplicarea lor, în primul rînd în instalațiile industriale de uscare existente, înlocuind sorbanții folosiți anterior. În tabela 4 sînt redate rezultatele obținute din cazurile de aplicare a sitelor moleculare de tip SMP-1-4A, rezultate care caracterizează efectele care se obțin în instalațiile unde se înlocuiește sorbantul amorf cu site moleculare.

Datorită rezultatelor obținute, cercetarea proprietăților acestor site moleculare, a extinderii aplicării lor în procesele în care s-a acumulat pînă acum o experiență de cîțiva ani și a sintezei noilor tipuri, precum și a aplicării lor în diferite procese de uscare, purificare a gazelor, separări de hidrocarburi, procese catalitice și de schimb ionic a luat o dezvoltare deosebit de mare. Avînd în vedere că această activitate are la bază o producție curentă de site moleculare, se poate considera că ea a dus la introducerea unui nou proces în tehnologia noastră chimică și că sitele moleculare au devenit mijloace curente de lucru în mîna cercetătorilor și a tehnologilor noștri.

Importanța descoperirii proprietăților de sită moleculară la mai multe categorii de substanțe, pentru procesele care lucrează cu amestecuri de substanțe este deosebit de mare. Pentru viitor se prevede o dezvoltare a proceselor bazate pe persorbție, în special în domeniul sintezei în chimia organică și a proceselor catalitice, aceasta mergînd paralel cu dezvoltarea cunoștințelor noastre despre mecanismul proceselor catalitice ce stau la baza multor procese chimice, așa cum rezultă de altfel din evoluția care se desfășoară în ultima vreme pe plan mondial.

Bibliografie

1. * * * Sinteticeskie Teoliti, polucenie i primenenie. Izd. Akad. Nauk, S.S.S.R., 1962.
2. Petit, R. și Rolland, R. Sitele moleculare, aplicarea lor la separarea hidrocarburilor. În: Chim. Anal., Paris, **46**, nr. 9, 1964, p. 433.
3. Nikolina, V. I. Site moleculare. În: Uspehi Himii, **29**, nr. 9, 1960, p. 1 088.
4. Breck, D. W. Site moleculare cristaline. În: J. Chem. Educ. **41**, nr. 12, 1964, p. 678.
5. Barrer, R. M. Noi sorbanți selectivi: cristale poroase cu proprietăți de site moleculare. În: Brit. Chem. Eng., **4**, mai 1959, p. 257.
6. Hersh, Ch. K. Site moleculare. În: Reinhold. publ. Corp, 1963.
7. Ciocoiu, P. Sinteza și aplicațiile unor site moleculare. În: Rev. Chim. nr. 5, 1964, p. 252.
8. Frilette, V. J. În: J. Catalysis **1**, nr. 4, 1962, p. 301.
9. Debaty, M. Site moleculare în industria petrolului și industrii anexe. În: Bull. Assoc. Fr. des Techn. Petrol. **135**, 31, V 1964, p. 590.
10. Jones, R. A. Site moleculare. În: Advances Petroleum Chem. and Refinering. **IV**, 1961.
11. Papin, M. R. Sitele moleculare și aplicațiile lor. În: Bull. Assoc. Fr. Techn. Petrole, 1964, p. 141.
12. Sherwood P. W. Site moleculare pentru industria prelucrătoare de petrol. În: Petro-Chem. Engng., **36**, nr. 9, 1964, p. 24.
13. Sokolov, V. A. Sitele moleculare și aplicațiile lor. Trad. din limba rusă, Ed. tehnică, 1966.
14. Gothard, Fr. Sitele moleculare în Republica Sociaistă România — completare la V. A. Sokolov. Sitele moleculare și aplicațiile lor, Ed. tehnică, 1966.
15. Sokolov, V. A. Metode noi de separare a hidrocarburilor ușoare. Moscova, Gostoptehizdat, 1961.
16. Stormont, D. H. Domeniile de folosire a sitelor moleculare. În: Oil and gaz J. **61**, nr. 10, 1963, p. 64.

Al. Liviu, A. Muscă şi I. Goldhaar

Măsurarea nedistructivă prin retrodifuzia radiaţiilor β a grosimii stratului de aur sau argint depus pe alt metal

Studiile efectuate privind determinarea grosimii depunerilor de aur şi argint pe diferite suporturi metalice sînt determinate atît din necesitatea unui control eficient de calitate cît şi de aceea a verificării folosirii judicioase a metalelor preţioase.

Aurul şi argintul sînt depuse electrolitic pe diferite piese: ordine şi medalii, insigne, bijuterii sau piese importante folosite în industria electronică. Nerespectarea condiţiilor de depunere atrage după sine o diminuare a grosimii depuse sub nivelul admis din punct de vedere tehnologic. Acest fapt produce efecte negative asupra calităţii în cazul decoraţiilor sau bijuteriilor, iar în privinţa pieselor utilizate în industrie acestea nu mai pot oferi randamentul şi siguranţa în utilizare; în acelaşi timp în procesul tehnologic se creează un surplus de metal preţios, care astfel poate scăpa controlului.

Oricît de riguros ar fi dirijat procesul electrolitic, cantitatea depusă variază. Un mare rol are în acest caz însăşi poziţia pieselor în baia galvanică.

Se impune deci ca piesele trecute prin procesul de electrodepunere să fie controlate din punctul de vedere al grosimii de metal preţios depus. Metoda clasică — metoda distructivă prin dizolvarea selectivă a piesei, de pildă în cazul aurului — este destul de precisă, însă, în afara dezavantajului că distruge piesa analizată, nu poate referi asupra unui lot mai mare. Din numeroasele experimentări efectuate de autori, s-a stabilit că în aceeaşi baie, respectînd riguros normele tehnice, vor exista piese avînd grosimi diferite de metal electrodepus. În această situaţie, deşi este necesar să fie supus analizei chimice, şi deci distrus, un număr apreciabil de piese finite, totuşi rezultatele, aşa cum s-a arătat, nu sînt concludente.

La nivelul tehnicii actuale, controlul grosimilor de metal electrodepus pe un suport metalic poate fi efectuat pe cale distructivă sau pe cale nedistructivă.

Pe cale distructivă, metoda clasică se bazează pe dizolvarea selectivă a suportului piesei aurite în acid azotic şi cîntărirea aurului rămas nedizolvat.

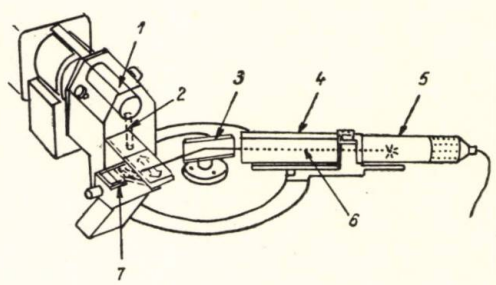


Fig. 1. Schema aparaturii pentru determinarea grosimii metalelor electrodepuse cu ajutorul interferenţei de raze X: *1* — sursa de radiaţii; *2* — raze X; *3* — cristal analizor; *4* — fantă; *5* — scintilator; *6* — radiaţie refractată; *7* — probă de măsurat.

În ţara noastră este admisă prin STAS metoda prin picătură [8], care se referă însă la acoperirile cu Pb, Zn, Cd, Ni. Tot o metodă distructivă standardizată este aşa-numita metodă a jetului [7], care poate fi aplicată numai la acoperirile cu Ag.

În literatura de specialitate mai este cunoscută metoda microscopică [6], [9], prin care suprafaţa de cercetat este şlefuită cu fineţe, apoi cercetată cu ajutorul microscopului. Sensibilitatea atinge 10^{-3} mm, însă este greoaie.

Controlul nedistructiv al depunerilor de aur şi argint pe suporturi metalice a constituit o preocupare permanentă pentru cercetători, căutîndu-se a se utiliza în acest sens cele mai noi descoperiri ale ştiinţei şi tehnicii.

Astfel a fost pusă la punct metoda determinării grosimilor depunerii electrolitice prin tehnica difracţiei (fluorescenţei) de raze X [1], [6]. Metoda se bazează pe observaţii efectuate asupra proprietăţilor razelor X de către un număr de cercetători cunoscuţi din diferite ţări: Barkla, Moseley, Siegbahn.

Prin bombardarea suprafeţei unui metal cu o cuantă de raze X de o anumită energie, se produce o emisie secundară de radiaţie electromagnetică, cu o lungime de undă caracteristică metalului (elementului) respectiv. Lungimea de undă emisă este în funcţie directă de numărul Z al elementului. O ecuaţie matematică defineşte relaţia dintre lungimea de undă a radiaţiei reflectate şi numărul atomic al elementului.

Fiecare element poate fi identificat similar cu identificarea acestuia pe cale spectrografică. În figura 1 este arătată schematic aparatura folosită. Metoda este precisă, costul aparatului este însă foarte ridicat, de circa 25 000—30 000 dolari [1], fără unele accesorii, care trebuie comandate separat.

În vederea rezolvării problemei în condiţii economice avantajoase, autorii au recurs la utilizarea fenomenului de retrodifuzie a radiaţiilor nucleare, care este utilizat pe scară întinsă în industrie şi cercetarea ştiinţifică, în cazul determinării densităţilor la unele lichide, grosimi a unor table metalice măsurate pe o singură parte, a electrodepunerilor de Cd, Sn, Zn etc. [2] [3].

Fenomenul este următorul: în cazul cînd radiaţia β trece printr-o substanţă, aceasta interacţionează cu electronii şi nucleele substanţei. Radiaţia nu-şi pierde energia, suferind un fenomen de retrodifuzie (o retroîmprăştiere a radiaţiilor). În cazul măsurării unui strat subţire dintr-un metal aşezat pe un suport gros, retrodifuzia radiaţiei β măsurată în partea stratului subţire prezintă valori în raport direct cu numărul atomic şi grosimea metalului care produce retrodifuzia.

Pot fi considerate trei posibilităţi:

1) stratul subţire electrodepus este un metal cu un număr atomic mai mic decît al suportului;

2) stratul subţire electrodepus este un metal cu număr atomic mai mare decît al suportului;

3) stratul subţire depus este un metal cu un număr atomic apropiat de cel al suportului.

Cercetările efectuate de autori privind determinarea grosimilor electrodepunerilor de aur şi argint se referă la cazul 2; în acest caz, valoarea retrodifuziei creşte o dată cu mărirea grosimii stratului de Au şi Ag pînă la un anumit punct; în cazul aurului, acesta are un număr atomic cu mult mai mare decît valoarea substratului care poate fi Ag, Cu, sau un aliaj Cu—Zn (tombac); retrodifuzia va creşte vizibil o dată cu creşterea grosimii stratului pînă la o valoare limită, valoarea de saturaţie.

În general, retrodifuzia în acest caz va creşte exponenţial în raport cu caracteristicile fizice ale metalului depus şi grosimea stratului acestuia, fapt ce se poate vedea şi în figurile 6 şi 7.

Variaţia acestei creşteri în raport cu grosimea stratului depus poate fi scrisă sub forma expresiei matematice:

$$J_{\text{retr.}} = J_{\text{retr. max.}} \left(1 - e^{-\mu_{\text{retr.}} d}\right), \qquad (1)$$

în care $J_{\text{retr.}}$ este valoarea fluxului retrodifuzat de către materialul electrodepus avînd grosimea d; în expresia de mai sus $J_{\text{retr. max.}}$ reprezintă mărimea $J_{\text{retr.}}$ în cazul cînd $d \to \infty$, iar $\mu_{\text{retr.}}$ — coeficientul de retrodifuzie caracteristic fiecărui element.

Intensitatea retrodifuziei radiaţiilor β depinde şi de numărul atomic al metalului:

$$\frac{J_{\text{retr. max.}_1}}{J_{\text{retr. max.}_2}} = \left(\frac{Z_1}{Z_2}\right)^n, \qquad (2)$$

în care $J_{\text{retr. max.}_1}$ şi $J_{\text{retr. max.}_2}$ reprezintă fluxurile maxime retrodifuzate de către materialele cu numerele de ordine Z_1 şi Z_2, iar n este un coeficient constant, care depinde de aşezarea geometrică a piesei, de obicei variind între limitele 0,7—0,8.

Din relaţiile de mai sus a rezultat, în (1), variaţia retrodifuziei în raport cu grosimea metalului electrodepus, iar în (2) variaţia retrodifuziei în raport cu numărul de ordine.

Apare şi a treia posibilitate:

$$R_{\text{max.}} = \rho d = 0{,}546\, E_{\text{max.}} - 0{,}16 \qquad (3)$$

în care ρ reprezintă densitatea substanţei exprimată în g/cm³, iar d, după cum s-a văzut în (1), este grosimea stratului electrodepus.

Din relaţia (3) reiese clar că, cu cît densitatea metalului electrodepus este mai mare, cu atît retrodifuzia creşte.

Deci apar trei factori care pot influenţa retrodifuzia radiaţiilor de către un anumit metal depus cu o anumită grosime:

— grosimea d a metalului electrodepus;

— numărul atomic Z al metalului;

— densitatea ρ a metalului.

Toţi aceşti factori luaţi la un loc asigură aplicarea retrodifuziei radiaţiei β pentru determinarea grosimii metalului electrodepus.

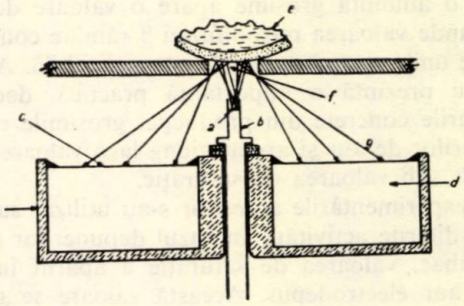


Fig. 2. Schema dispozitivului pentru determinarea electrodepunerilor cu ajutorul prometiului 147. În această instalaţie se folosesc două contoare Geiger-Müller montate în condiţii speciale:

a — sursa radioactivă; *b* — sistem de ecranare; *c* — fereastra contorului; *d* — contor Geiger-Müller; *e* — materialul de măsurat; *f* — radiaţiile β emise de sursă; *g* — radiaţii retrodifuzate.

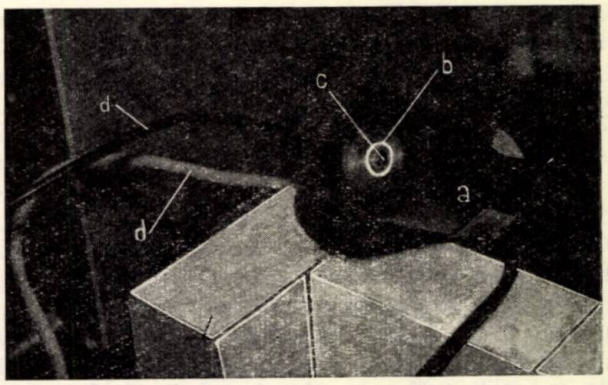


Fig. 3. Instalaţia realizată de autori:

a — contorul Geiger-Müller (este introdus în cutia din bachelită); *b* — sursa inelară; *c* — fereastra contorului; *d* — legăturile electrice cu aparatura electronică de înregistrat.

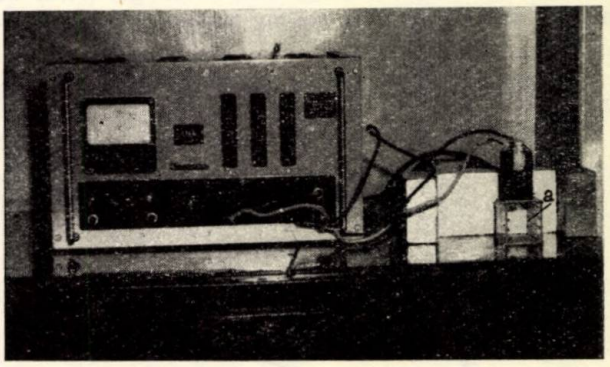


Fig. 4. Montarea instalaţiei; contorul Geiger-Müller cuplat la instalaţia de numărare „Cuanta":

a — suport din plexiglass (aici sînt aşezate probele pentru măsurare).

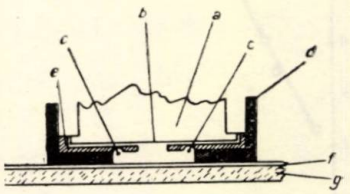


Fig. 5. Instalaţia montării contorului Geiger-Müller reprezentată schematic:

a — contorul propriu-zis; *b* — fereastra din mică a contorului; *c* — sursa inelară radioactivă; *d* — cutia din bachelită; *e* — capacul din aluminiu; *f* — stratul electrodepus care trebuie măsurat; *g* — suportul stratului de măsurat.

La o anumită grosime apare o valoare de saturație, unde valoarea retrodifuziei β rămîne constantă, deci de unde metoda nu mai este aplicabilă. Aceasta însă nu prezintă o importanță practică, deoarece, în cazurile concrete din producție, grosimile electrodepunerilor de aur și argint ajung la o valoare-limită cu mult sub valoarea de saturație.

În experimentările autorilor s-au utilizat surse de C^{14} de diferite activități. În cazul depunerilor de aur pe tombac, valoarea de saturație a apărut în jurul a 2 μ aur electrodepus. Această valoare se găsește cu mult peste cifra depunerilor curente de aur.

Cu cît diferența dintre numărul atomic — respectiv greutatea atomică — dintre metalul-suport și cel depus este mai mare, cu atît în condițiile de lucru date, precizia este mai mare.

În cazul cînd trebuie efectuate măsurători în care diferența acestor valori este mică, se folosește un contor de mare eficacitate cu fereastra avînd o suprafață de detecție mare.

Se menționează că s-au folosit pînă în prezent, de către cercetători din Franța, Anglia și R.F.G., scheme de lucru avînd un principiu apropiat de lucru cu o sursă de excitație $Sr^{90} + Y^{90}$ [4]. Cu această sursă s-au făcut următoarele determinări: Zn (0—50 μ); Cd (0—8 μ); Sn (0—8 μ); Ni (0—20 μ); Cr (0—30 μ) pe suport de fier; de asemenea s-au făcut măsurători privind depuneri de Ni și Ag (0—8 μ) pe cupru, Cr (0—30 μ); Au (0—4 μ); Zn (0—50 μ) pe cupru. Rezultatele obținute sînt însă discutabile din cauza preciziei de lucru, determinată de radiațiile Sr^{90}, care sînt foarte dure*, fapt care duce la o diminuare a sensibilității. De asemenea sînt necesare măsuri speciale de protecție în vederea micșorării fondului de lucru al sursei, care este foarte mare chiar în cazul lucrului în gol (strat de aer, în loc de strat metalic). Totodată se menționează periculozitatea deosebită pe care o reprezintă manipularea unei surse de Sr^{90}—Y^{90}. Unii autori au folosit în același scop surse de prometiu 147 [5]. Acest izotop are o perioadă de înjumătățire de 2,5 ani, iar energia radiațiilor de 0,22 MeV. Montajul schemei este destul de complicat, după cum se vede în figura 2, fiind necesar un contor de construcție specială. Perioada de înjumătățire, relativ scurtă, necesită etalonări periodice.

Carbonul 14 folosit de autori are perioada de înjumătățire de 5 570 ani și energia radiațiilor de 0,16 MeV, energie care asigură, în cazul respectării unei geometrii riguroase, o mare precizie de măsurători. Perioada de înjumătățire mare a izotopului folosit asigură o constanță a etalonării pe timp îndelungat. Energia mică de radiații permite efectuarea de măsurători precise, mai ales pe straturi foarte, subțiri, cu o eroare sub limitele admise. Toxicitatea ca radioelement al carbonului 14, este foarte redusă, cu mult mai redusă decît a izotopilor utilizați cu scopuri similare de către unii cercetători străini.

În cadrul lucrărilor autorilor s-a căutat a se stabili posibilitatea determinării depunerilor de aur pe suport de tombac, alamă, cupru și argint, precum și a depunerilor de argint pe tombac. După cum apare evident în tabela 1, măsurătorile sînt eficiente în mod justificat, datorită diferenței accentuate între greutatea atomică și densitatea metalului depus față de suport.

Instalația utilizată pentru experimentare se compune dintr-un numărător tip « Cuanta » (producție a Institutului de fizică atomică din București) cu contor Geiger-Müller, avînd fereastra de mică de 2,7 mg/cm².

Contorul a avut adaptat un capac din aluminiu, prevăzut în centru cu o fantă rotundă de 5 mm diametru. În jurul fantei s-a tăiat la strung, la o distanță de 5 mm, un șanț circular, avînd lățimea de 2 mm și adîncimea de 1 mm (fig. 3). În acest șanț s-a introdus glicină marcată cu carbon 14, cu activitate specifică foarte mare. S-au confecționat

* Energia radiațiilor Sr^{90} este de 0,61 Mev, iar ale Y^{90}, de 2,18 Mev.

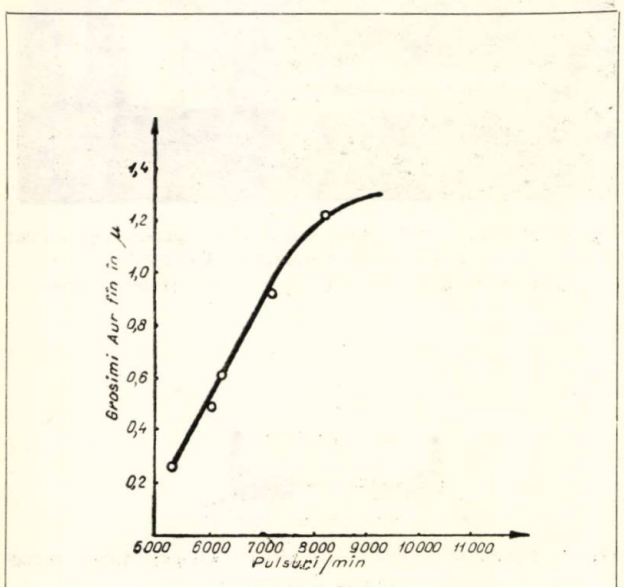


Fig. 6. Curba-etalon pentru aur obținută cu sursa de circa 100 μ Ci.

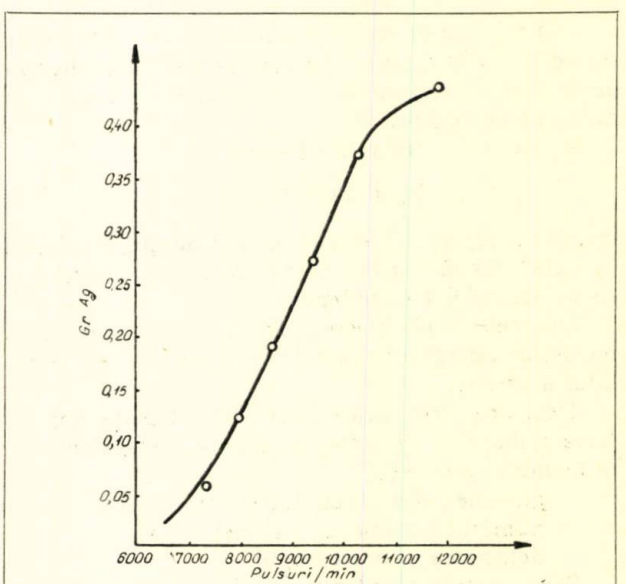


Fig. 7. Curba-etalon pentru argint.

Tabela 1

Elementul	Numărul atomic	Greutatea atomică	Densitatea
Aur	79	197,2	19,3
Argint	47	107,88	10,5
Zinc	30	65,38	7,13
Cupru	29	63,54	8,92

două capace, unul avînd depusă substanţă activă cu activitate totală aproximativă de circa 70 μCi, iar al doilea cu activitate totală aproximativă de 100 μCi. După introducerea substanţei active, şanţul a fost acoperit cu o peliculă subţire de răşină sintetică pentru ca substanţa activă să nu se împrăştie. În vederea asigurării unei geometrii constante a măsurătorilor, pentru evitarea erorilor ce pot decurge din lipsa geometriei constante, contorul a fost introdus într-un tub cilindric din bachelită, care asigură o distanţă constantă între suprafaţa de măsurat şi fereastra de mică a contorului, distanţa în cazul nostru fiind de 5 mm. În figura 4 este arătat montajul contorului, iar în figura 5 schema de amplasare a contorului asupra obiectului de măsurat.

Iniţial s-au făcut măsurători fără obiecte în vederea stabilirii fondului de radiaţii înregistrat de contorul avînd numai montura radioactivă. A fost înregistrat un fond mai mare, datorită pătrunderii prin ecranul din aluminiu al capacului contorului al unui anumit procent din radiaţiile emise de sursă, sursa fiind destul de activă. Măsurătorile propriuzise s-au efectuat aşezîndu-se cutia din bachelită cu fereastra pe suprafaţa de cercetat, aşa cum este indicat în figura 5. Geometria este astfel respectată datorită condiţiilor de montare a contorului în această cutie.

S-au efectuat în primul caz cîte două măsurători a 3 min, calculîndu-se apoi media din care s-a scăzut fondul. Parte din rezultatele obţinute au fost înregistrate în tabelele 2, 3 şi 4.

Măsurătorile prinse în tabela 2 au fost efectuate utilizîndu-se sursa de 70 μCi, iar cele din tabela 3 cu sursa de 100 μCi.

Rezultatele determinării grosimii stratului de aur şi argint pe tombac indicate în tabelele 3 şi 4 au fost trasate pe graficele prezentate în figurile 6 şi 7.

Pentru a se observa în ce măsură influenţează grosimea substratului de tombac asupra măsurătorilor, s-au creat straturi de 0,30 μ aur fin pe plăci de tombac, avînd diferite grosimi (grosimea stratului electrodepus constant pe substraturi metalice de grosimi diferite). Din tabela 5 rezultă că grosimea substratului nu influenţează măsurătorile. S-au folosit plăci-suport de tombac cu grosimi variind de la 0,1 la 0,8 mm. Valorile măsurătorilor înregistrate variază sub limitele erorilor admise.

În tabela 6 sînt cuprinse date privind măsurători asupra unor plăci din diferite metale. Apare o dife-

Tabela 2

Nr. probei	Grosimea în aur fin	Determinarea I		Determinarea II		Determinarea III		E_m, %
		pulsuri/minut	E, %	pulsuri/minut	E, %	pulsuri/minut	E, %	
1	0,246 μ	5 194	—0,5	5 201	—0,4	5 265	+0,8	±0,8
2	0,457 μ	5 930	—0,8	6 167	+0,5	6 300	+2,6	±2,6
3	0,584 μ	6 240	—0,6	6 206	—1,1	6 391	+1,7	±1,7
4	0,884 μ	7 423	—0,1	7 310	—1,6	7 565	+1,7	±1,7
5	1,2 μ	8 052	—2,0	8 366	+1,7	8 241	+0,2	±2,0

Tabela 3

Nr. probă	Grosimea în aur fin	Determinarea I		Determinarea II		Determinarea III		Determinarea IV		E_m, %
		puls./min	E,%	puls./min	E, %	puls./min	E, %	puls./ min	E, %	
1	0,15μ	7 432	—2,8	7 840	+2,5	7 809	+2,1	7 490	—2,0	±2,8
2	0,30μ	8 876	—0,5	9 068	+1,6	8 781	—0,2	8 952	+0,4	±1,6
3	0,45μ	10 111	—4,1	10 106	—4,2	10 954	+3,8	10 957	+3,8	±4,2
4	0,70μ	10 760	—3,2	11 070	—0,4	10 955	—1,4	11 659	+4,7	±4,7
5	1,00μ	12 196	—0,8	12 291	—0,8	12 601	+2,3	12 110	—1,5	±2,3

Tabela 4

Nr. crt.	Cantitatea Ag, g	Determinarea I		Determinarea II		Determinarea III		Determinarea IV		E_m, %
		puls./min	E, %	puls./min	E, %	puls./min	E, %	puls./min	E, %	
1	0,0582	7 480	—1,4	7 339	—3,3	7 872	+3,6	7 660	+0,9	±3,6
2	0,1275	7 922	—1,6	8 209	+1,9	8 010	—0,5	8 055	—	±1,9
3	0,15858	8 700	+0,2	8 625	—0,6	8 694	+0,2	8 683	—	±0,6
4	0,37542	10 075	+1,4	9 854	—0,8	9 831	—1,0	9 965	+0,3	±1,4

Tabela 5

Grosimea suportului de tombac	Grosimea depunerii de aur fin	pulsuri/min.
0,1 mm	0,30μ	9 839
0,2 mm	0,30μ	9 846
0,3 mm	0,30μ	9 376
0,4 mm	0,30μ	9 636
0,6 mm	0,30μ	9 535
0,8 mm	0,30μ	9 115

Tabela 6

Metalul din care este confecționată placa	pulsuri/min *
Aluminiu	2 085
Tombac	6 885
Argint fin	10 534
Aur (strat de 1 μ)	12 196

* Sursa cu activitate aproximativă de 100 μ Ci.

rențiere netă între aceste măsurători, datorită constantelor fizice diferite ale acestor metale.

Pentru experimentarea metodei s-a efectuat un număr apreciabil de măsurători, peste 300 măsurători asupra unor plăci și piese finite, aurite și argintate. Rezultatele analizelor chimice pe cale distructivă ale pieselor măsurate în prealabil pe cale radiometrică au fost exprimate în μ, în cazul aurului, și în gr Ag/placă de 50 × 50 mm, în cazul depunerilor de Ag.

S-a ajuns la concluzia că se pot determina, cu montajul folosit inițial, straturi de aur și argint depuse pe tombac cu o precizie de ± 5%. Precizia poate fi sub ± 2% în cazul folosirii unei măsuțe cu ghidaj micrometric pentru măsurarea riguroasă a geometriei poziției pieselor cu profile neregulate, așezate sub fereastra contorului.

În cazul preciziei măsurătorilor efectuate de autori, se poate menționa, ca exemplu numeric, că la o depunere de aur de 1,4 μ (aproximativ 1,3 μ, corespunzînd la 26 g Au/m^2) precizia de măsurare prin metoda experimentată indică valori aproximative cuprinse între 1,3 și 1,5 μ, satisfăcînd pe deplin exigențele controlului de calitate și normele de control al metalelor prețioase.

Cu ajutorul acestei metode se pot determina și unele anomalii în procesul de electrodepunere, anomalii care apar în urma așezării pieselor în diferite poziții în baia de aurire, față de anod. Aceste anomalii duc la o depunere neuniformă a stratului de aur sau argint pe suport și nu pot fi detectate prin mijloacele folosite pînă în prezent. Metoda retrodifuziei radiațiilor β cuprinzînd o suprafață aproape punctiformă poate detecta aceste anomalii, care pot produce deteriorarea în timp a unei piese datorită unei neomogenități a stratului de aur depus. Această metodă poate fi folosită în acest sens drept instrument de cercetare științifică în vederea realizării unor procedee tehnologice cît mai eficiente de acoperire galvanică.

În cazul măsurării în serie se întocmesc în prealabil curbe-etalon, fiind suficientă notarea pe curbă a 3—4 valori diferite, bine determinate atît radiometric cît și prin metodele chimice curente. Pe curba odată obținută se pot efectua măsurători în serie, numărul de impulsuri pe minut determinat cu ajutorul aparaturii electronice putînd fi găsit pe curbă corespunzător grosimii reale a stratului de aur sau argint depus.

Avantajele metodei sînt următoarele:

— metoda fiind nedistructivă, poate fi supus controlului de calitate un număr mare de piese finite;

— durata de măsurare în cazul fiecărei probe este de circa 6 min, în cazul folosirii numărătorului electronic de impulsuri, iar în cazul folosirii integratorului durata de măsurare este de circa 10—20 s pentru fiecare punct măsurat;

— rezultatele sînt de o înaltă reproductibilitate, în marea majoritate a cazurilor cu diferențe sub 1,5% în cazul măsurătorilor repetate pe același punct;

— aparatura poate fi construită în orice laborator electronic de specialitate din țara noastră, prețul fiind accesibil;

— sursa de C^{14}, avînd o perioadă de înjumătățire de 5 570 ani, asigură o funcționare bună, fără repetarea unor etalonări intermediare;

— radiațiile β moi ale carbonului 14 nu constituie o problemă de tehnica securității muncii, ele putînd fi ecranate cu ușurință;

— procurarea surselor cu carbon 14 nu constituie o problemă, ele putînd fi recuperate din deșeurile utilizate deja în lucrări din alte domenii (cercetări în chimia organică, medicina nucleară etc.) și folosite ca atare în instalația prezentată, așa cum au fost folosite de autori.

Metoda poate fi aplicată în producție cu rezultate bune pentru controlul curent al proceselor de aurire și argintare, constituind un real progres față de căile folosite în prezent.

Bibliografie

1. Babcock, E., Barnes, W. și Eddy, F., La mesure de l'épaisseur des dépôts électrolitiques par les techniques de diffraction (fluorescence) par rayons X. În: Centre d'information du Chrome dur, bull. de documentation, Juillet — Août 1964, p. 8—21.
2. Broda, E. și Schönfeld, T., Aplicațiile tehnice ale radioactivității. Editura Tehnică, București, 1959, p. 269—273.
3. Djagaţparian, R. V., Romm, R. F. și Tatocenko, L. R., Controlul și reglarea proceselor chimice cu izotopi radioactivi. Editura Tehnică, București, 1964, p. 140—143.
4. Fisher, C., Neuere technische Isotopenanwendungen. În: Die Atomwirtschaft, no. 10, 1961, p. 481.
5. Joffe, B. și Scott-Modjeska, R., Non-Destructive Thickness Measurement. În: Metal Finishing, dec. 1963, p. 44—54.
6. Mohrnheim, A., Die Bestimmung der Schichtdichte von Goldauflagen durch Erregung sekundärer Röntgenstrahlung. În: Zeitschrift für Metallkunde, **54**, nr. 1, 1963, p. 13—16.
7. * * * STAS 6853—63. Acoperiri metalice electrochimice. Determinarea grosimii stratului prin metode cu jet.
8. * * * STAS 6854—63. Acoperiri metalice electrochimice. Determinarea grosimii stratului prin metoda cu picături.
9. * * * American Society for Testing Materials. ASTM Standards 1958, Part. 3; A—219—58; A—428—58 T; A—309—54.

A. Sauciuc, Ligia Ionescu, Margareta Albu-Budăi

DETERMINAREA CANTITATIVĂ A VITAMINEI B_{12} PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE

Pentru determinarea vitaminei B_{12} în prezența unor cobalamine provenite din biosinteză sau prin eventuală degradare este necesară îndepărtarea acestora, cea mai accesibilă cale fiind cromatografia pe hîrtie.

În literatură sînt recomandate o serie de sisteme de dizolvanți pentru cromatografia pe hîrtie a vitaminei B_{12}, dintre care se menționează diferitele variante conținînd *n*-butanol sau sec-butanol [1—4] și sistemul cu timol alcoolic [5]. Aceste sisteme prezintă însă dezavantajul unei durate mari de cromatografiere. Un alt sistem, mult mai avantajos în privința duratei și calității separării, este cel recomandat de B a y e r [6]. La încercările de aplicare a acestui sistem s-a constatat că pentru vitamina B_{12} valorile R_f din literatură se obțineau doar în camere cromatografice incomplet echilibrate, deci în condiții foarte greu de reprodus.

Față de această situație, lucrările efectuate de autori au avut ca prim obiectiv modificarea sistemului de dizolvanți Bayer, astfel ca în camera cromatografică bine echilibrată vitamina B_{12} să aibă R_f de 0,4—0,5.

De asemenea, s-a urmărit stabilirea condițiilor de lucru pentru a se obține o separare completă la deplasări ale dizolvantului de maximum 10 cm (în vederea înregistrării) și stabilirea detaliilor de lucru pentru determinarea cantitativă.

Problema identificării impurităților nu s-a pus, scopul lucrării fiind elaborarea unei metode pentru dozarea cantitativă a vitaminei B_{12} în prezența unor pigmenți însoțitori.

Partea experimentală. Rezultate

Pentru separări s-a folosit tehnica ascendentă. În majoritatea cazurilor s-au aplicat spoturi liniare de 1—3 cm lungime. S-a utilizat hîrtia cromatografică MN 261; în cîteva încercări paralele cu hîrtie Schleicher Schüll 2 043 b s-au obținut rezultate apropiate.

În cursul experimentărilor s-a lucrat cu o soluție de vitamină B_{12} cristal, o soluție de vitamină B_{12} conținînd impurități separate la cromatografia industrială pe coloană și o soluție conținînd așa-numitul «inel secundar», impuritate care la cromatografia industrială formează un inel puternic reținut în coloană.

Pentru stabilirea compoziției sistemului de dizolvanți s-a urmărit efectul variației conținutului de fenol și butanol al amestecului asupra valorii R_f a vitaminei B_{12} și asupra calității separării. O parte din aceste amestecuri la care s-au obținut rezultate semnificative, sînt prezentate în tabela 1. Valorile R_f din tabela 1 reprezintă media a minimum 3 probe, între diferite experiențe acestea reproducîndu-se cu abateri de maximum $\pm$ 0,05 unități. Experiențele au fost făcute la 27—29°C (în timpul verii). La temperaturi mai coborîte se obțin valori R_f ceva mai scăzute.

Datele din tabela 1 confirmă constatarea lui Bayer că valorile R_f ale vitaminei B_{12} scad cu creșterea raportului butanol-fenol. Se consideră optime sistemele 5 și 6, care asigură separări bune, ilustrate în figura 1.

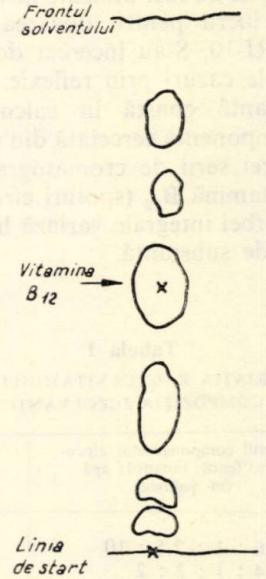


Fig. 1

Asupra separării și reproductibilității valorilor R_f are mare influență gradul de umezire a hîrtiei [6].

Tehnica utilizată în această lucrare constă în pulverizarea hîrtiei cu soluția respectivă și menținerea cîteva minute între două hîrtii pentru uniformizarea umezirii. Gradul de umezire se apreciază vizual, prin rutină (hîrtia să prezinte o transparență mai mică decît la îmbibarea cu dizolvantul de irigare).

La examinarea soluțiilor de « inel secundar» s-a constatat că irigarea este influențată de *p*H-ul fazei staționare apoase. Se pare că substanța ar fi « acidul roșu» (produs de degradare în care grupările carboxamidice ale vitaminei B_{12} sînt hidrolizate la grupări carboxilice), deoarece, în timp ce la *p*H = 6,2—9,5 (condiții favorabile ionizării grupărilor carboxilice) prezintă hidrofilitate mare (R_f scăzut), la *p*H 4,5 (grupările carboxilice neionizate) are R_f-ul vitaminei B_{12}. De notat că la irigări cu fază apoasă staționară netamponată se obțin în general două zone (spoturi) corespunzătoare celor două forme, ionizată și neionizată.

În vederea determinării cantitative s-au experimentat două tehnici de lucru, una cu eluția componentelor separate și fotometrarea eluatelor, iar alta constînd în determinarea directă pe cromatograme cu ajutorul integratorului ERI-10.

Pentru prima tehnică s-a determinat randamentul la eluare de pe hîrtie cromatografică pentru vitamina B_{12} pură. S-a constatat că pentru 100—500 μg produs aplicat pe 20 cm^2 hîrtie eluția în 10 ml apă este practic cantitativă.

În continuare, prin această tehnică (a eluției) s-au examinat două soluții impure, notate « soluția A » cu 3 720 γ/ml (exprimat în vitamina B_{12} fotometric), și « soluția B » cu 3 250 γ/ml. Probele s-au aplicat pe spoturi liniare de 10 cm, s-au irigat normal, s-au decupat zonele (zona vitaminei B_{12}, zonele frontale notate « cap» și zonele din urma vitaminei B_{12}, notate « coadă»), s-au eluat cu apă și s-au fotometrat la fotometrul Pulfrich cu filtrul S_{53}. În tabela 2 sînt prezentate rezultatele obținute. Se constată o reproductibilitate bună a rezultatelor.

Soluțiile A și B au fost utilizate în vederea stabilirii condițiilor de lucru pentru dozarea cantitativă cu integratorul ERI-10. S-au încercat două variante de lucru, în ambele cazuri prin reflexie.

Prima variantă constă în calcularea cantității absolute de componentă cercetată din ordonata curbei integrale. În trei serii de cromatografii cu cantități de 14—58 γ vitamină B_{12} (spoturi circulare) s-a găsit că ordonata curbei integrale variază liniar cu logaritmul cantității de substanță.

Tabela 1

VARIAȚIA R_f-ULUI VITAMINEI B_{12} CU COMPOZIȚIA DIZOLVANTULUI

Nr. crt.	Raportul componentelor cloroform : fenol : butanol : apă (în volume)	Valori R_f găsite
1	6 : 1 : 2,5 : 10	0,18
2	4 : 1 : 2 : 2	0,25
3	6 : 1 : 2 : 2	0,28
4	4 : 1 : 2 : 4	0,35
5	5 : 1 : 2 : 1	0,50
6	4 : 1 : 1,5 : 0,5	0,55
7	4 : 1 : 1,5 : 1	0,58
8	4 : 1 : 1,5 : 2	0,60
9	3 : 1 : 1 : 1	0,62
10	4 : 1 : 1 : 0,6	0,63
11	4 : 1 : 1 : 2	0,72
12	2 : 2 : 1 : 1	0,78
13	6 : 1 : 0 : 2	0,90

Tabela 2

CONȚINUTUL SOLUȚIILOR A ȘI B STABILIT PRIN METODA ELUȚIEI

Nr. probei	Volum aplicat, μl	Componente găsite, %		
		cap	vitamină B_{12}	coadă
		Soluția A		
1	400	16,5	63,1	20,4
2	300	17,6	60,8	21,6
3	300	17,3	60,0	22,7
Valori medii		17,1	61,3	21,6
		Soluția B		
1	200	34,8	45,2	20,0
2	400	33,3	45,0	21,7
Valori medii		34,1	45,1	20,8

Pentru înregistrări cu sensibilitatea de circa 0,3, scara de integrare II și filtrul 3, s-a găsit următoarea relație:

$$\lg x = 0{,}0231\ h + 0{,}8037$$

unde x este cantitatea de vitamină B_{12} (în γ) și h — ordonata curbei integrale corespunzătoare (în mm).

Verificarea acestui mod de lucru pe șase probe cu cantități de 23—55 γ vitamină B_{12} pe spot, în prezență de impurități (adaos de soluție A, astfel ca conținutul de vitamină B_{12} pe spot să fie între 61 și 82%), a dat pentru vitamina B_{12} erori mari, între −2,5 și +16%. Ținînd seamă în plus de dificultățile măsurării exacte a volumelor aplicate, ca și de imposibilitatea reglării sensibilității aparatului la valori fixe, acest mod de lucru nu este recomandabil.

A doua variantă de lucru constă în determinarea raportului componentelor din raportul ordonatelor curbei integrale.

În experiențe s-au aplicat spoturi liniare de circa 4 cm pentru a se folosi lungimea maximă a fantei înregistratorului, situație în care neuniformități ale hîrtiei aveau un efect minim.

Într-o primă serie de experiențe s-au examinat soluțiile A și B și s-a constatat că raportul între ordonatele curbei integrale pentru componentele prezente este diferit de raportul concentrațiilor respective. În tabela 3 se prezintă conținutul calculat direct proporțional cu ordonata curbei integrale. Se observă discordanța cu valorile reale pentru soluțiile A și B (reprezentate în tabela 2).

Această neconcordanță s-a pus fie pe seama caracteristicilor spectrale diferite ale filtrelor de la aparatul de înregistrare — integrare și de la fotometrul cu care s-a determinat conținutul soluțiilor A și B, fie pe seama spectrului de absorbție al componentelor, diferit în soluție și în stare dispersată în hîrtie. Deoarece analizele curente se efectuează la fotometrul Pulfrich s-au calculat coeficienții de corecție care să aducă rezultatele obținute cu integratorul ERI-10 la valorile corespunzătoare fotometrării soluțiilor.

Tabela 3

CONȚINUT CALCULAT DIRECT
DIN ORDONATA CURBEI INTEGRALE

Nr. probei	Conținut calculat direct, %		
	cap	Vitamină B_{12}	coadă
	Soluția A		
1	17,0	56,0	27
2	23,0	50,5	26,5
3	23,5	50,0	26,5
4	20,8	52,2	27
5	23,8	52,4	23,8
Valori medii	21,6	52,2	26,2
	Soluția B		
6	39,4	36,8	23,8
7	41,6	36,2	22,2
8	43,1	36,5	20,4
Valori medii	41,4	36,5	22,1

Pentru soluția A, coeficientul de corecție s-a găsit 1,462, iar pentru soluția B 1,435, valoarea medie rotunjită fiind 1,45. Cu această valoare se multiplică ordonata curbei integrale corespunzătoare vitaminei B_{12} și apoi se face calculul conținutului. S-au executat un număr de analize la amestecul cu conținut de vitamină B_{12} cunoscut, iar calculul rezultatelor s-a efectuat cu corecția de mai sus, obținîndu-se valorile din tabela 4.

Față de aceste rezultate, metoda se apreciază a fi întru totul satisfăcătoare.

Tabela 4

VERIFICAREA COEFICIENTULUI DE CORECȚIE

Nr. probei	Cantitatea totală cromatografiată, γ	Conținut de vitamina B_{12}, %		Eroare, %
		real	găsit	
1	16,25	89,5	89,7	+0,25
2	32,5	89,5	90,4	+1,0
3	32,5	89,5	90,2	+0,8
4	32,5	89,5	87,8	—1,3
5	48,75	89,5	88,7	—0,9
6	48,75	89,5	88,7	—0,9
7	65	89,5	88,6	—1,0
8	167,5	83,3	83,6	+0,3
9	167,5	83,3	83,0	—0,3
10	205	79,3	78,1	—1,3
11	205	79,3	79,2	—0,1
12	335	83,3	82,5	—0,9
13	335	83,3	51,0	—2,5

Într-o serie de probe s-a constatat că prezența substanței din « inel secundar» poate duce la erori apreciabile, în special în cazul unor conținuturi scăzute de vitamină B_{12}. Astfel, la cromatografierea la *p*H = 6,8 a 194 γ amestec cu 15% vitamină B_{12}, s-a obținut o eroare de + 180%. Eroarea crește cu *p*H-ul fazei staționare. Acest fapt s-ar explica prin modificarea gradului de remisie spectrală la cantități crescute de substanță. Acumularea locală a substanței (repartizarea anormală în interiorul zonei observate și vizual) s-ar datora unei funcții de separare diferită de a vitaminei B_{12} și a analogilor naturali, determinată de caracterul ei polar.

Pentru eliminarea influenței nefavorabile a inelului secundar s-a încercat îndepărtarea acestuia din proba analizată prin extracție cu soluții alcaline. Coeficientul de repartiție a « inelului secundar» în sistemul fenol-cloroform 1 : 3 (v/v) și soluție apoasă de carbonat de sodiu 2 %, pentru concentrații inițiale în amestecul cu fenol-cloroform de 5—270 γ/ml, s-a găsit a avea valori între 0,8 și 1,9 în timp ce coeficientul de repartiție al vitaminei B_{12}, pentru concentrația inițială în faza organică de 80 γ/ml, s-a găsit a avea valoare mai mare de 25. La examinarea unor extracte apoase de masă bacteriană (care conțineau vitamina B_{12} sub formă nitro) s-au constatat pentru trei spălări cu cîte un volum soluție carbonat de sodiu 5%, o pierdere de vitamină în faza apoasă de circa 5%, iar pentru o singură spălare, pierderi sub 2%, paralel cu îndepărtarea substanțială a « inelului secundar» adăugat.

Concluzii

S-a pus la punct o metodă pentru determinarea vitaminei B_{12} în prezența unor produse însoțitoare, prin cromatografie pe hîrtie și înregistrarea cromatogramelor cu integratorul ERI-10 (Carl Zeiss Jena).

S-au stabilit condițiile de lucru și compoziția sistemului de dizolvanți pentru separarea componentelor la o deplasare a frontului de circa 10 cm.

S-a constatat că determinarea cantității absolute de component din ordonata curbei integrale nu asigură precizia satisfăcătoare. În schimb, conținutul relativ de vitamină B_{12} din probă poate fi determinat cu o reproductibilitate foarte bună a rezultatelor.

În cazul prezenței unor cantități mari de « inel secundar» este necesară îndepărtarea lui prealabilă prin extracție.

Bibliografie

1. Armitage, J. B., Cannon, J. R. ș.a. În: J. Am. Chem. Soc. 1953, p. 3 849.
2. Frederich, W., Gross, G. și Bernhauer, K. În: Microchim-Acta, 1956, p. 134.
3. Cords, H. și Ratycz, O. T. Drugs Standards, 27, 1959, p. 132—136; C. Zbl., 131, nr. 51, 1960, p. 17 205.
4. Lester-Smith, E. Vitamin B_{12}, Methuen & Co. Ltd., London, 1960, p. 81—93.
5. Areskina, L. Ia. și Skorobogatova, E.P. Resursî Vitaminî. Sb. V, Izd. Akad. S.S.S.R. — Moscova, 1961, p. 164—167.
6. Bayer, J. În: J. Chromatogr., 8, nr. 1, 1962, p. 123—125.

E. Levin și V. Cioromela

Y. 12884/67.
Leforditva

DOZAREA FIERULUI DIN SOLUȚIILE DE MONOETANOLAMINĂ

În stare pură monoetanolamina (MEA) este un lichid incolor, vîscos, miscibil cu apa și alcoolul și solubil în cloroform și tetraclorură de carbon. Absoarbe bioxidul de carbon din aer.

Pe această ultimă proprietate se bazează folosirea monoetanolaminei la purificarea de CO_2 a gazului convertit din instalația de sinteză a amoniacului. Purificarea se face cu soluție de MEA în două trepte de absorbție. În prima treaptă, purificarea are loc la 0,1—0,2 at, cu o soluție de aproximativ 20% MEA; se absoarbe circa 88% din cantitatea inițială de bioxid de carbon. În a doua treaptă se continuă purificarea la o presiune de 28—29 at, cu o soluție de 12% MEA; rezultă un gaz care mai conține urme de CO_2.

În urma absorbției bioxidului de carbon de MEA se formează carbonatul de MEA, conform reacțiilor:

$$NH_2—CH_2—CH_2OH + CO_2 \rightleftarrows CO_2NH_2—CH_2—CH_2OH$$

$$CO_2NH_2—CH_2—CH_2OH + NH_2—CH_2—CH_2OH + H_2O \rightleftarrows (NH_2H.—CH_2—CH_2OH)_2CO_3$$

După ce a absorbit bioxidul de carbon, MEA este supusă procesului de regenerare și introdusă din nou în circuit.

Din cele arătate rezultă că de calitatea monoetanolaminei depinde în parte desfășurarea în condiții bune a procesului tehnologic de obținere a amoniacului.

Printre problemele ce s-au ivit în legătură cu stabilirea conținutului diferitelor impurități din MEA a fost și determinarea fierului.

În MEA, fierul se găsește complexat de mono-, di- și trietanolamină (MEA, DEA și TEA).

Principiul metodei

Metoda se bazează pe distrugerea complecșilor și dozarea fierului ca atare. Scoaterea fierului din complex se face cu acid sulfuric și persulfat de potasiu. Fierul se dozează ca Fe^{2+}, care, cu $\alpha - \alpha'$ dipiridil, dă un complex de forma $(Fe(Dp)_3)X_2$, de culoare roșie. Intensitatea culorii este proporțională cu concentrația în fier și stabilă în timp, ceea ce a permis determinarea pe cale fotocolorimetrică a fierului.

Reactivii necesari

1. Acid sulfuric concentrat.
2. Persulfat de potasiu — soluție saturată.
3. Clorhidrat de hidroxilamină—soluție 10%.
4. Acetat de sodiu, soluție 25%.
5. α, α' — dipiridil, soluție alcoolică 1%.

Modul de lucru

La circa 10 g soluție de MEA, cîntărită la balanța analitică, se adaugă foarte încet 5 ml H_2SO_4 conc., răcind mereu, și apoi 10 ml soluție saturată de persulfat de potasiu. Proba se fierbe 20 min. pe placa electrică, după care se aduce cantitativ la balon cotat de 1 l. În funcție de conținutul de Fe din MEA se ia din balonul cotat un număr de ml, astfel încît extincția să se încadreze în limitele curbei de etalonare. Numărul convenabil de ml se introduce într-un balon cotat de 100 ml. Apoi conținutul balonului se aduce la *p*H — 3,5 cu acetat de sodiu, iar pentru reducerea fierului se adaugă 4 ml clorhidrat de hidroxilamină NH_2OH HCl 10%. Se adaugă reactivul de culoare (4 ml); după o oră se aduce la semn și se fotocolorimetrează, la 522 mμ (filtru verde).

S-a lucrat cu un fotocolorimetru FEKN-57, cu o cuvă de 20 mm. În prealabil s-a trasat o curbă de etalonare folosind o soluție standard de Fe^{2+}.

Calculul metodei

$$\% Fe = \frac{C}{g\,n}\ 10^2,$$

în care:

- C este concentrația, în mg Fe/100 ml, dedusă din curba de etalonare în funcție de extincția determinată;
- g — greutatea, în grame, a probei luate în lucru;
- n — numărul de ml luați din balonul cotat de 1 litru și aduși la balon de 100 ml.

Observații asupra metodei

1. S-a făcut complexarea totală a unor cantități cunoscute de Fe^{2+} și Fe^{3+} cu MEA, DEA și TEA separat și apoi s-a încercat dacă scoaterea fierului din complex se face cantitativ. Încercările s-au făcut cu: HCl concentrat, H_2SO_4 concentrat, H_2SO_4 concentrat + HCHO, $H_2SO_4 + H_2O_2$, H_2SO_4 concentrat + $K_2S_2O_8$. De fiecare dată s-au încălzit probele pe baie de apă sau pe placă. În cazul folosirii H_2SO_4

Tabela 1

DETERMINAREA Fe^{2+} DIN SOLUȚII DE MEA

Nr. crt. I	Locul de luare a probei II	MEA, %	Fe, % · 10^{-2}	Fe adăugat, % · 10^{-2} III	Fe total calculat, % · 10^{-2} IV	Fe total determinat, % · 10^{-2} V
1	$Linia_I$ $Treapta_I$	9,98	0,12	1,2	1,32	1,35
2	$Linia_I$ $Treapta_{II}$	10,16	0,23	1,2	1,43	1,44
3	$Linia_I$ $Treapta_{II}$	16,38	0,24	0,8	1,04	1,06
4	$Linia_I$ $Treapta_{II}$	17,32	0,21	1,2	1,41	1,48
5	$Linia_I$ $Treapta_{II}$	16,61	0,64	1,0	1,64	1,70
6	$Linia_{II}$ $Treapta_I$	10,52	0,44	0,8	1,24	1,24
7	$Linia_{II}$ $Treapta_I$	11,59	0,29	1,0	1,29	1,4
8	$Linia_{II}$ $Treapta_I$	10,89	0,29	1,4	1,69	1,74
9	$Linia_I$ $Treapta_{II}$	18,83	0,39	1,0	1,39	1,5
10	MEA proaspătă	97,9	0,22	5,0	5,22	5,3

concentrat și $K_2S_2O_8$ și încălzire pe placă, cantitatea de fier complexat de cele trei amine pure a fost regăsită cantitativ.

2. În probe de MEA luate din diferite locuri din instalație s-au adăugat cantități cunoscute de Fe^{2+} și Fe^{3+}. S-a determinat $Fe_{inițial}$ precum și Fe_{total} după metoda arătată mai sus. Cu anumite diferențe Fe_{total} (determinat) a rezultat egal cu suma $Fe_{inițial}$ + $Fe_{adăugat}$. Rezultatele sînt ilustrate în tabela 1.

3. Eroarea relativă

Pentru probe cu conținut de Fe = 0,0124%, eroarea relativă este de 1,06 %.

Bibliografie

1. Charlot, G. Les méthodes de la chemie analytique. Masson et Co, Paris, Ediția IV, 1961, p. 739.
2. Přibil, R. Complexonii în chimia analitică. Editura Tehnică, București, 1961, p. 348.

PROTECȚIA MUNCII

ACȚIUNEA TOXICĂ A AMONIACULUI ASUPRA ORGANISMULUI ȘI METODĂ RAPIDĂ DE DETECȚIE A LUI DIN AER

Zorița Alista

Elaborarea unor metode rapide de determinare a concentrației substanțelor toxice din atmosferă, ca mijloc eficace de prevenire a îmbolnăvirilor, a intoxicațiilor și a accidentelor, constituie o preocupare permanentă a Institutului de cercetări științifice pentru protecția muncii, în atenția institutului fiind studiul/privind realizarea tubului detector pentru amoniac.

Metoda se bazează pe principiul trecerii unei anumite cantități de aer viciat prin tuburi mici de sticlă de dimensiuni stabilite, umplute cu un suport solid pe care este impregnat un reactiv specific și sensibil substanței toxice care urmează să fie determinată. La trecerea aerului viciat, pe suportul solid — silicagel în general — apare o colorație a cărei lungime este corespunzătoare concentrației substanței toxice din atmosferă. Corespondența dintre lungimea coloanei de silicagel colorate și concentrația toxicului se stabilește în prealabil la o cameră de gaze de volum și concentrații de substanță toxică cunoscute.

Caracteristici. În condiții normale, amoniacul se prezintă ca un gaz incolor, cu miros specific, puternic înțepător. Cîteva date caracteristice:

Densitatea vaporilor față de aer	0,590
Punct de fierbere	— 33°C
Punct de topire	— 78°C
Temperatura de autoaprindere	630°C
Limite de explozie în amestec cu aerul	16 — 27%vol.

Amoniacul are o solubilitate în apă mai mare decît a tuturor gazelor, un vol. apă absorbind la 0°C circa 1 200 vol., iar la 20°C circa 700 vol. NH_3.

Acțiunea toxică asupra organismului. Amoniacul poate acționa asupra organismului fie în stare lichidă, fie în stare de vapori. În stare lichidă are o acțiune caustică asupra pielii și asupra mucoaselor; în stare de vapori, este foarte iritant pentru ochi, nas, gît și plămîni.

Intoxicația acută. Concentrații mari de amoniac provoacă lăcrimare accentuată și dureri oculare, senzație de asfixie, dureri gastrice și vărsături. În cazul unor defecțiuni ale aparatelor, cînd se produc

scăpări masive de gaz, efectele sînt grave. Se produc arsuri ale corneei, sufocații, pierderea cunoștinței. Accidentatul trebuie scos imediat din locul gazat, altfel moartea se produce în timp scurt.

Intoxicația cronică. În contact și prin respirarea îndelungată a vaporilor de amoniac, a căror concentrație depășește limita admisă, se produc conjunctivite, rinite și bronșite cronice. De asemenea, contactul repetat al soluțiilor de amoniac cu pielea produce o iritație cronică, cu usturimi și băsicuțe.

Concentrația maximă admisă. Concentrația maximă admisă a amoniacului în atmosfera locurilor de muncă a fost stabilită la 0,025 mg NH_3/l aer, conform «Normelor republicane de protecția muncii» elaborate de Comitetul de Stat pentru Protecția Muncii și Ministerul Sănătății și Prevederilor Sociale, ediția 1966.

Metodele de determinare a amoniacului care folosesc reacții de colorare se finalizează prin mai multe procedee:

1) direct în soluție — utilizînd soluții-etalon pentru comparare sau prin măsurători fotocolorimetrice;

2) pe hîrtie de filtru (hîrtii reactive), care și ele la rîndul lor folosesc etaloane de culori sau măsoară timpul necesar apariției culorii;

3) pe silicagel (tuburi detectoare) măsurătorile efectuîndu-se cel mai des luînd în considerație lungimea coloanei de silicagel colorate și mai rar intensitatea culorii comparabilă cu etaloane de culori.

1. Finalizare în soluție

a) La baza unui numeros grup de metode stă reacția amoniacului cu fenolul în prezența unui oxidant, rezultînd o coloratie albastră. Funcție de oxidantul folosit (hipocloriți, apă de brom sau cloramină T) variază sensibilitatea reacției (0,0001—0,01 mg NH_3) precum și timpul de lucru (5—40 minute). Metoda se pretează în special la concentrații foarte mici de amoniac. La concentrații mari rezultatele nu sînt concludente.

b) Din reacția amoniacului cu pirazolonă în prezența piridinei sau a cloraminei T se dezvoltă o coloratie purpurie-violetă. Metoda este sensibilă, dar necesită multe operații pînă la finalizare, precum și soluție reactivă proaspăt preparată.

c) O reacție în picătură specifică amoniacului și aminelor volatile, utilizează un amestec de rezorcină și nitroprusiat de sodiu: se formează o coloratie verde sau albastru-verzui.

d) O metodă de analiză a amoniacului și a alcaliilor utilizează reacția dintre aceștia și un amestec de $CuSO_4$ și H_2O_2. Coloratia rezultată variază funcție de concentrația substanței detectabile. Pentru amoniac variază de la galben-deschis (1 : 1 000 000) la brun-negru (1 : 100).

e) O metodă sensibilă de determinare a amoniacului în picătură recomandă folosirea unui amestec de soluție de azotat de argint și tanin. În prezența amoniacului, azotatul de argint se reduce la argint metalic. Soluțiile de reactiv trebuie să fie proaspăt preparate.

g) Utilizarea indicatorilor la determinarea amoniacului nu constituie o metodă specifică, întrucît rezultatele pot fi modificate foarte ușor de acizi și alte alcalii libere.

h) Reacția dintre amoniac și aloxantină în mediu de acid acetic glacial, are loc numai la cald, rezultînd o coloratie roșcată.

i) Un amestec de soluție de aloxan și sulfat feros în prezența amoniacului se colorează în albastru.

2. Finalizare pe hîrtie de filtru

a) Aminele diazotabile, ca, de exemplu anilina, acidul sulfanilic, fenilhidrazina, α și β-naftilamina etc. dau în prezență de amoniac compuși colorați de tipul nitrozoaminelor. Diazotarea se face cu azotit de sodiu în prezența acidului clorhidric, obținîndu-se soluții cu care se impregnează benzi de hîrtie de filtru. Soluțiile pot fi păstrate timp de o săptămînă, în schimb hîrtiile impregnate se folosesc numai proaspăt preparate.

b) Hîrtia de filtru impregnată cu o soluție de săruri de nichel și dimetilglioximă este stabilă și reacționează în prezența amoniacului.

c) Reacția Parri utilizată la derivații acidului barbituric se folosește la prepararea unei hîrtii reactive pentru amoniac. Hîrtia este stabilă. Se poate detecta o cantitate de 0,025 mg NH_3/l în 7 minute și 0,25 mg NH_3/l în 20 s. Folosirea acidului 5-etil-5-fenilbarbituric mărește sensibilitatea reacției.

d) Prin tamponarea unei soluții de rodanură ferică cu un exces mare de rodanură alcalină se obțin soluții colorate roșu închis. Cu aceste soluții se impregnează benzi de hîrtie de filtru care se usucă apoi la temperatura camerei; se pot folosi mai multe săptămîni. În prezența amoniacului benzile se decolorează.

e) Hîrtii de filtru impregnate cu soluție de acid rubeanic și săruri de nichel sau cobalt se colorează în prezența amoniacului gazos în albastru-violet, respectiv negru.

3. Tuburi detectoare

Tuburile detectoare Auer utilizate la determinarea amoniacului indică folosirea unor soluții de săruri de cupru și de amoniu sau amine organice impregnate pe silicagel sau piatră ponce. La trecerea amoniacului se formează o coloratie albastru-închis, a cărei lungime este proporțională cu concentrația amoniacului. Alte tuburi folosesc săruri de fier, cupru, cobalt sau nichel și dimetilglioximă. La trecerea probei se obține o culoare galbenă aurie pînă la roșu în funcție de concentrația de amoniac. În acest caz se măsoară intensitatea culorii. Un tub detector american folosit la determinarea monoetanolaminei și a amoniacului utilizează ninhidrină depusă pe silicagel. Dezvoltarea culorii are loc numai după încălzirea tuburilor în etuvă la 90—95°C timp de 2—3 minute.

Tubul detector Dräger se bazează pe reacția dintre amoniac și o sare a unui metal greu — clorura de aur. Reacția este specifică amoniacului cu excepția aminelor alifatice și se bazează pe formarea unui complex amoniacal.

În urma încercărilor preliminarii, reactivii au fost triați succesiv, ținîndu-se seamă de următoarele condiții: sensibilitate, specificitate și posibilitatea de utilizare a reactivului în cazul tuburilor detectoare pe silicagel. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu

Tabela 1

Reactivul	Conc. cameră, mg NH_3/l	Granulația silicagelului, mm	Volum probă, l	Lungimea coloanei colorate, mm
Reactiv Parri	0,05	2—1,6	0,5	urme
		2—1,6	1	3
		2—1,6	2	8—10
		1,6—1,25	0,5	1—2
		1,6—1,25	1	4—5
		1,6—1,25	2	8—9
		1,25—0,8	0,5	urme
		1,25—0,8	1	4—5
		1,25—0,8	2	8
$Hg_2(NO_3)_2$	0,05	2—1,6	0,5	2—3
		2—1,6	1	5—10
		2—1,6	2	10—13
		1,6 —1,25	0,5	3
		1,6 —1,25	1	5—8
		1,6 —1,25	2	8—11
		1,25—0,8	0,5	2
		1,25—0,8	1	5—6
		1,25—0,8	2	8—10

reacția Parri și cu tubul detector Dräger. Deoarece tubul Dräger utilizează ca reactiv clorura de aur — o substanță scumpă — s-a renunțat la această reacție.

O reacție de mare sensibilitate a ionului mercuros Hg_2^{2+} este aceea cu amoniacul; se formează un precipitat de sare oxiaminomercurică și mercur metalic de culoare neagră.

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[O\begin{matrix} Hg \\ \diagup\diagdown \\ Hg \end{matrix} NH_2 \right] NO_3 + 2Hg + 3NH_4NO_3$$

Limitele recunoașterii sînt de 0,05 γ NH_3.

Soluțiile apoase de săruri de mercur hidrolizează, ceea ce a constituit o dificultate în experimentările efectuate. Astfel, soluția de $Hg_2(NO_3)_2$ la 18°C este hidrolizată în proporție de 35%; prin păstrare se tulbură abundent, datorită formării de săruri bazice. De aceea, pentru a se putea obține o soluție stabilă și transparentă, azotatul mercuros uscat se umezește inițial cu o cantitate mică de acid azotic și apoi se adaugă apa în cantitatea corespunzătoare soluției respective. Pentru a evita trecerea $Hg_2(NO_3)_2$ în $Hg(NO_3)_2$, se adaugă la soluție o cantitate mică de mercur metalic. În acest mod echilibrul:

$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$$

se deplasează practic spre stînga, și soluția de $Hg_2(NO_3)_2$ nu mai conține ioni de Hg^{2+}.

Pentru impregnarea silicagelului, în urma unor serii de experimentări s-au stabilit următoarele concentrații optime ale soluțiilor:

1. Reactivul Parri:
25 cm³ alcool metilic
0,25 g acid fenil-etil-barbituric
0,25 g clorură de cobalt $CoCl_2$

2. Reactivul azotat mercuros
soluție 3% de $Hg_2(NO_3)_2$

Impregnarea s-a făcut cu cantitatea de soluție echivalentă capacității de adsorbție a silicagelului: circa 1—2 cm³ soluție la 10 g silicagel.

În prima etapă s-a lucrat cu un silicagel calcinat la 1 000°C de trei granulații: 2—1,6; 1,6—1,25; 1,25—0,8.

Se poate observa o insuficientă creștere a lungimii stratului de silicagel colorat între diferitele volume de probă aspirate. Pentru a înlătura această deficiență s-a calcinat silicagelul la temperaturi mai ridicate: 1 050 și 1 100°C. O dată cu creșterea temperaturii de calcinare a crescut și lungimea coloanei de silicagel colorate, dar, totodată, intensitatea culorii a scăzut simțitor. După o serie de încercări în care s-au variat atît gradul de calcinare cît și timpul de calcinare a silicagelului s-au stabilit următoarele condiții: temperatură de calcinare 1 000°C și durata $3^1/_2$ ore. Rezultatele obținute în acest caz au fost satisfăcătoare.

În cursul acestor încercări s-a observat că silicagelul impregnat cu reactivul Parri și a cărui culoare inițială este roz, în timp se colorează în albastru, făcînd astfel anevoioasă determinarea amoniacului, deoarece și reacția acestuia pe tub are aceeași culoare. Din acest motiv s-a renunțat la acest reactiv.

În urma încercărilor efectuate, pentru experimentările finale s-au stabilit următoarele condiții:

— silicagel de granulația 1—0,8 mm
— lungimea coloanei de silicagel în tub 60 mm
— concentrația soluției de $Hg_2(NO_3)_2$ (preparată așa cum s-a arătat) 3%
— cantitatea de soluție $Hg_2(NO_3)_2$ folosită 15 cm³ la 100 g silicagel
— volumul probei aspirate 1 l
— viteza de aspirare a probei circa 1 l/min
— tub sticlă de dimensiuni: ø exterior 7,1±0,2 mm, grosimea peretelui 0,6±0,1 mm

Tuburile detectoare pentru amoniac preparate în condițiile menționate au fost încercate la o cameră de gaze de 1 m³ volum în care s-au creat concentrații de amoniac corespunzînd la 0,02 0,05 0,1 0,2 și 0,4

Tabela 2

Concentrația camerei, mg NH_3/l	Lungimea coloanei colorate, mm	Media rezultatelor	Coloratia
0,02	3—4 3—4 3—4	3,5	cenușie-neagră
0,05	7—10 8—10 7—9	8	neagră
0,1	15—18 15—17 15—17	16	neagră
0,2	25—26 23—25 25—27	25	neagră
0,4	40—43 40—42 40—41	40	neagră

mg NH_3/l. Probele s-au luat cu o pompă Dräger de volum cunoscut, 100 ml. Rezultatele sînt date în tabela 2.

Coloraţia este stabilă în timp. Volumul de probă aspirat fiind de 1 l s-au efectuat 10 pompări.

Tubul detector de amoniac descris constituie o metodă sensibilă şi suficient de specifică pentru amoniac. Poate interfera hidrogenul sulfurat.

Precizia determinărilor este aceea corespunzătoare unei metode de analiza semicantitativă şi este pe deplin satisfăcătoare scopului propus.

Bibliografie

1. Scheuer, P. G. şi Smith, F. Colorimetric submicromethod for determination of NH_3. În: Anal. Chem. (London), **27**, 1955, p. 1 616—1 618.
2. Kurse, J. M., Mellon, M. G. Colorimetric determination of NH_3 and cyanate. Anal. Chem. (London), **25**, 1188—92 (1953).
3. Caseneuve, M. New reaction of resorcinol and its application to the detection of the nitroprussiate ion and NH_3 C. A. **18**,208[6] (1924).
4. Schmiz, E. Detection of minute amounts of free NH_3 and alkali, C. A. **21**, 1774[3] (1927).
5. Makris, G. K. New colorimetric determination of NH_3, C. A. 29, 4200[8] (1935).
6. Rosenthaler, L. Color reaction of some inorganic substances. Z. Anal. Chem., **183**, 193—4 (1961).
7. Korenman, I. M. Uber Ammoniaknachweisen in der Luft, Z. Anal. Chem. **90**, 115—18 (1932).
8. Cruikshank, A. J., Berwick, H. A., Currach, J. E., Beamish, F. E. Detection of certain chlorinated tertiary aliphatic amines, C. A., **42** 60 f (1948).
9. Castagnoun, R., Quilichini, R. Application of Parri's reaction to the detection of NH_3 in air, C. A., **47**, 11659 f (1953).
10. Dekert, W. Eisen (III)-rhodanidpapier als analytisches Reagens bei Luftuntersuchungen, Z. Anal. Chem., **150**, 421 (1956).
11. Auer Detection of NH_3. Ger. 935027 Nov. 10 1955, (Cl 42 1, 406) C. A. **53**, 4024 a (1959).
12. Auer Prüfrorchen zum Nachweiss und zur Messung der Konzentration von NH_3 gas in der Luft und anderen Gase. Ger. 961036 Mar. 28, 1957 (Cl 42 l)
13. Williams, D. D. Miller, R. R. The determination of monoethanolamine and NH_3 in air, Anal. Chem. **34**, 2257 (1962).

SCURTE COMUNICARI

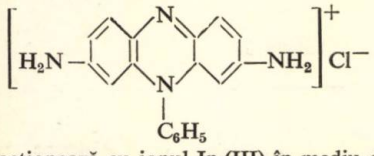
Gr. Popa şi C. Pătroescu:

Asupra reacţiei dintre indiu (III) şi Fenosafranină

În literatura de specialitate se dau indicaţii asupra folosirii coloranţilor organici bazici [1, 2] pentru analiza colorimetrică sau fluorometrică a indiului.

În laboratorul de chimie analitică al Universităţii din Bucureşti există o preocupare mai veche privind studiul reacţiilor dintre In (III) şi coloranţi organici bazici în scopul instituirii unor noi metode de analiză.

Fenosafranina, fiind un colorant organic bazic de tip fenazinic



reacţionează cu ionul In (III) în mediu de acid bromhidric. Compusul rezultat este instabil în mediu apos şi de aceea este necesară extracţia acestuia în dizolvanţi organici.

Partea experimentală

I. Reactivi utilizaţi

— Soluţie de $InCl_3$ care conţine 25 μ gIn cm^3.
— Soluţie de colorant 0,4% în apă.
— Soluţie de acid bromhidric 40%.
— Benzen + eter etilic sau cetone.

II. Stabilirea condiţiilor de lucru

1. Aciditatea soluţiei. Reacţia decurge în condiţii optime dacă concentraţia soluţiei în HBr este situată între 1,5 şi 2,5 *N*.

2. Cantitatea de colorant. În graficul din figura 2 se arată că absorbţia luminii de către soluţia compusului devine aproape constantă dacă se adaugă cel puţin 1 cm^3 soluţie de colorant de concentraţie 0,4%.

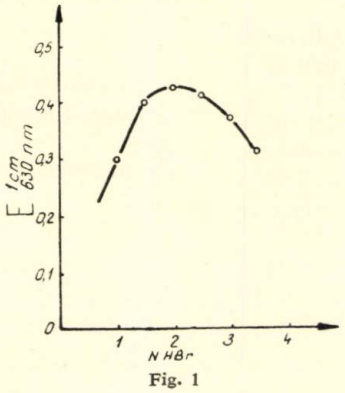


Fig. 1

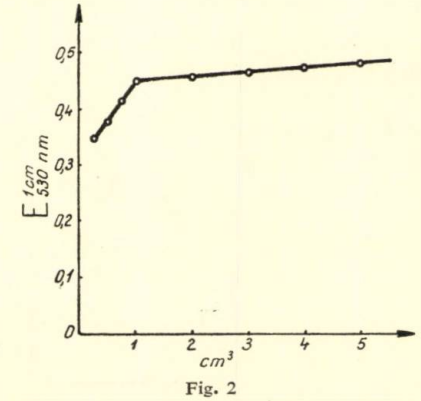


Fig. 2

3. Alegerea dizolvantului. Din tabela 1 se observă că dizolvantul cel mai indicat este amestecul dintre benzen şi metiletilcetonă în raportul 2:1.

4. Variaţia densităţii optice în funcţie de λ. Cu ajutorul spectrofotometrului Beckman s-au trasat curbele din fig. 3, de unde se observă că atît

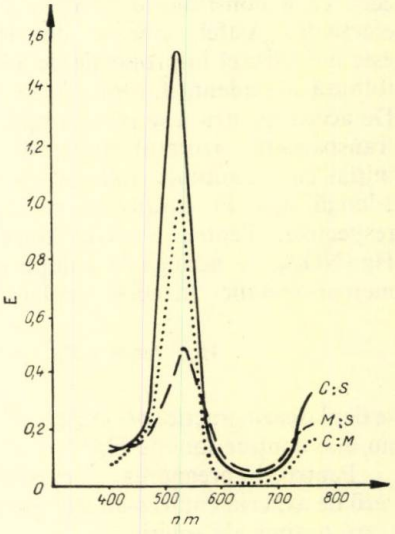


Fig. 3

Fig. 1 Variaţia extincţiei în funcţie de aciditatea soluţiei.

Fig. 2. Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţia reactivului din soluţie.

Fig. 3. Variaţia extincţiei în funcţie de lungimea de undă: C: S — compus faţă de dizolvant; C: M — compus faţă de martor; M: S — martor faţă de dizolvant.

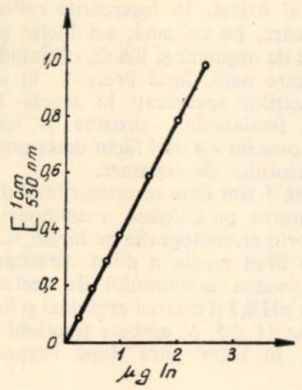


Fig. 4. Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţia indiului.

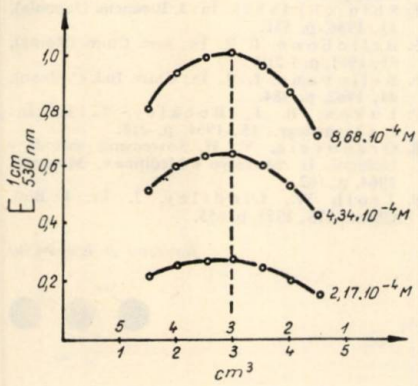


Fig. 5. Stabilirea raportului de combinare.

compusul cît şi colorantul prezintă o densitate optică maximă la $\lambda = 530$ mm. Cum dizolvanţii, în afară de compus, extrag şi o cantitate oarecare de colorant, citirile densităţii optice a probelor se fac în prezenţă de martori.

5. Volumul fazei apoase. Păstrînd constante rapoartele celorlalţi componenţi, însă variind volumul fazei apoase, se observă şi o variaţie corespunzătoare a extincţiei. Astfel, pentru 5, 10, 15 şi 20 cm³ fază apoasă, coeficientul molar de extincţie este 36 370, 31 034, 25 800 şi respectiv 20 130. Deci, în cursul determinărilor volumul fazei apoase trebuie păstrat constant.

6. Stabilitatea în timp. Compuşii extraşi sînt suficient de stabili în timp. Citind extincţia după 25 ore de la separare, se constată că aceasta scade cu 1/10 din valoarea iniţială.

Tabela 1

COEFICIENŢII MOLARI DE EXTINCŢIE ÎN FUNCŢIE DE DIZOLVANT

Benzenul în amestec cu:				
eter etilic 1:1	acetonă 2:1	metil-etilcetonă 2:1	ciclo-hexanonă 2:1	izobutil-metilcetonă 2:1
5 880	25 000	31 034	30 300	25 500

III. Stabilirea curbei de etalonare

În pîlnii de separare de 50 cm³ se pipetează între 0,25 şi 2 cm³ soluţie de $InCl_3$, 3 cm³ soluţie de HBr, 2 cm³ soluţie de colorant şi apa corespunzătoare astfel ca în fiecare pîlnie să se găsească acelaşi volum de fază apoasă (10 cm³). Se adaugă în fiecare pîlnie 20 cm³ dizolvant şi se agită puternic timp de 2 min. Soluţiile-martor se pregătesc în acelaşi mod, cu deosebirea că în locul soluţiei de $InCl_3$ se pipetează aceleaşi volume de apă distilată.

După separarea fazelor, extractele se trec în baloane cotate de 25 cm³ spălînd interiorul pîlniilor cu 5 cm³ dizolvant, care completează volumul baloanelor pînă la semn. Extractele se fotometrează pe monocromatorul VSU-1 Zeiss Jena. Graficul de etalonare este prezentat în figura 4.

IV. Raportul de combinare

Prin metoda variaţiilor continue a lui Job s-au construit curbele arătate în figura 5.

Din acest grafic se observă că raportul de combinare în reacţia dintre In (III) şi Fenosafranină este 1:1. Deci mecanismul reacţiei poate fi redat în modul următor:

$$B^+Cl^- + InCl_3 + 4HBr = B^+InBr_4^- + 4HCl$$

V. Interferenţe

Reacţia dintre In (III) şi Fenosafranină nu este deranjată de un număr mare de elemente pînă la rapoartele: In: Fe (III), Au (III) = 1:1; In: V (V) = 1:5; In: Sb (III), Ge (IV) = 1:10; In: Sn (II) = 1:20; In: Tl (I), Zn (II), Hg (II) = 1:25; In: Cu (II) = 1:50; In: Ga (III), As (III), Cd (II), Pb (II) = 1:100; In: Zr (IV) = 1:200; In: Bi (III) = 1:300; In: Ni (II) = 1:500 In: Al = 1:2 000; In: Ba (II) = 1:5 000.

Concluzii

Indiul reacţionează cu Fenosafranina în mediu de HBr, însă compusul rezultat fiind instabil în mediu apos, este necesară extracţia cu dizolvanţi. Deoarece dizolvantul extrage şi o cantitate oarecare de colorant, proprietăţile optice se studiază în prezenţă de probe martor. Raportul de combinare este 1:1, iar sensibilitatea reacţiei de 0,15 μg In/cm³ extras. În mod deosebit, reacţia este deranjată de Au (III), Fe (III) şi V (V). Reacţia dintre In (III) şi Fenosafranină îndeplineşte condiţiile de rapiditate, sensibilitate şi selectivitate şi de aceea autorii o recomandă ca metodă spectrofotometrică de dozare a metalului respectiv.

1. Matsuo, T., Funada, S., Koide, H. şi Suzuki, M. În: Bunseki Kagaku 13, nr. 8, 1964, p. 763—764.
2. Glovadskii, Y. A., Golovina, A. P., Levshin, L. V. şi Mittsel, Yu. A. În: Zh. Analit. Khim, 19, nr. 6, p. 693—696, 1964.

Laboratorul de chimie analitică Universitatea Bucureşti

D. Suciu: **Separarea aminoacizilor bazici cu o răşină carboxilică**

Folosirea răşinilor schimbătoare de ioni permite atît obţinerea fracţiunilor de aminoacizi bazici, neutri şi acizi, cît şi separarea individuală a acestora.

Răşina amberlite IRC-50 sub formă Na^+ a fost folosită din anul 1949 de către Kunin[1—3] la separarea aminoacizilor bazici la *p*H = 7,0. Bellobono, întrebuinţînd izotopul ^{22}Na studiază influenţa *p*H-ului[5] şi mecanismul de schimb[6]; el foloseşte cationitul amberlite IRC-50 în intervalul de *p*H 3,5—8,5, efectuînd eluări fracţionate, cu acid acetic — acetat de sodiu — hidroxid de sodiu. S-au mai utilizat tampoane de citrat[7] şi citrat — fosfat[4] în domeniul de *p*H acid.

Întrebuinţarea tampoanelor saline nevolatile are dezavantajul impurificării fracţiunilor, dacă se urmăreşte un scop preparativ sau determinarea cantitativă prin cromatografie pe hîrtie, fiind necesară o desalifiere prealabilă.

Pentru a realiza separarea aminoacizilor bazici — arginina şi lizina — de ceilalţi aminoacizi, avînd şi posibilitate de a recupera fracţiunile în stare pură, s-a utilizat un tampon volatil de acetat de amoniu, lucrînd cu cationitul amberlite IRC-50.

Metoda de lucru

Soluţia-tampon de acetat de amoniu 0,0875 *N*, *p*H 8,3—8,35 s-a preparat adăugînd la 900 cm³ apă 5 cm³ acid acetic glacial şi 37,5 cm³ NH_4OH 1,5 *N*, după care volumul a fost adus la 1 000 cm³ cu apă. *p*H-ul soluţiei este intermediar punctelor izoelectrice ale histidinei (7,7) şi lizinei (9,7), arginina avînd punctul izoelectric la *p*H 10,8. Încercările făcute cu un tampon de concentraţie dublă au dus la separări incomplete.

Schimbătorul de ioni amberlite IRC-50 (20—50 mesh) a fost trecut succesiv, de 10 ori, în cele două forme: *R*-COONa — *R*-COOH, cu NaOH 0,5 *N* şi HCl *N*, spălînd intermediar cu apă pînă la neutralizare. În continuare, forma *R*-COOH a fost tratată cu NH_4OH 0,5 *N*, spălată cu apă pînă la un *p*H mai mic decît 8, după care a fost tamponată la *p*H 8,3. S-au folosit coloane din sticlă neutră, cu diametrul interior de 0,6 cm. După umplere cu soluţie-tampon, *p*H 8,3, s-a adăugat schimbătorul de ioni, care s-a depus prin cădere liberă pînă la înălţimea de 25 cm.

Soluţiile de aminoacizi au fost preparate în aceeaşi soluţie-tampon de acetat de amoniu (*p*H 8,3). Soluţia (A) conţinea: 15,8 mg% *L*-leucină, 20,8 mg% *DL*-valină, 13,7 mg% *L*-prolină, 11,45 mg% *L*-alanină, 26,1 mg% acid L-glutamic, 12,2 mg% acid *L*-aspartic şi 8,1 mg% *L*-histidină. S-au preparat soluţii separate de: (B) 9,96 mg%, *L*-arginină. HCl şi (C) 8,04 mg% *L*-lizină. HCl.

În pîlniile a două coloane s-au adăugat cîte 9 cm³ soluţie tampon cu *p*H 8,3 şi 10 cm³ din soluţia cu amestecul de aminoacizi (A), iar apoi separat cîte 1 cm³ din soluţia (B) şi (C). Trecerea efluentului prin coloană a avut loc la debitul de 10 cm³/h, după care s-au mai trecut încă 40 cm³ soluţie-tampon, *p*H 8,3 în porţiuni de cîte 10 cm³ colectînd în aceeaşi fracţiune şi tamponul de spălare. Aminoacizii bazici au fost eluaţi cu un debit de 20 cm³/h, folosind drept eluant cîte 100 cm³ NH_4OH 0,5 *N*. Evaporarea fracţiunilor s-a efectuat la o temperatură în jur de 70°C şi la o presiune de 210 mm Hg. Înainte de a ajunge la sec probele au fost reluate de 4 ori cu apă, pentru îndepăr-

tarea acetatului de amoniu şi, respectiv, a amoniacului.

Pentru determinarea randamentului de separare pe coloană s-a folosit metoda cromatografică pe hîrtie. S-a utilizat hîrtia Whatman nr. 1, tratată cu o soluţie de 1% a sării disodice a acidului etilendiaminotetraacetic şi spălată apoi cu apă deionizată timp de o săptămînă, în 15 băi. După Orenovcia[8] migrarea a avut loc ascendent, de două ori cu BuOH-AcOH-H_2O (4:1:5) şi o dată cu BuOH-AcOH-H_2O (40:15:5), cîte 17 ore. Pentru developare s-a folosit o soluţie de ninhidrină în acetonă, spoturile fiind decupate şi eluate cu o soluţie alcoolică de sulfat de cupru. Probele s-au citit la 530 nm la fotocolorimetrul Pulfrich. Curbele de etalonare au fost ridicate pentru fiecare aminoacid în parte, etaloanele avînd aceeaşi provenienţă cu cele întrebuinţate la separarea pe coloană. Prolina s-a determinat prin metoda lui Troll şi Lindsley[9] fără a mai fi necesară întrebuinţarea permutitului pentru separarea aminoacizilor bazici, care interferează în reacţie, deoarece îndepărtarea lor s-a făcut prin fracţionarea pe coloană.

Rezultate şi discuţii

După cum s-a arătat, separarea argininei şi lizinei din amestecul de aminoacizi, a avut loc pe coloane separate. Aceasta pentru a evita o separare incompletă la cromatografia pe hîrtie, cunoscînd faptul că R_f-ul argininei şi lizinei este apropiat. Pe de altă parte, la evaporarea eluatelor de pe coloane, fiind mediu alcalin, s-a produs descompunerea parţială a argininei în ornitină (identificată cu o probă de *L*-ornitină, prin metoda standardului parţial suprapus), care în sistemul de migrare utilizat are un R_f foarte apropiat de cel al lizinei. În încercările calitative preliminare, pe coloană, s-a lucrat şi cu amestec de arginină şi lizină, obţinîndu-se o separare netă, fiind prezenţi, în afara aminoacizilor specificaţi în tabela 1, şi cistina, fenilalanina, tirozina şi serina, pentru care nu s-a mai făcut determinarea randamentului de separare.

Tabela 1

RANDAMENTUL DE SEPARARE A ARGININEI ŞI LIZINEI DE CEILALŢI AMINOACIZI, CU AMBERLITE IRC-50, DETERMINAT PRIN CROMATOGRAFIE PE HÎRTIE

Nr. crt.	Aminoacizi	Cantitatea adăugată, mg	Cantitatea regăsită, mg	Randamentul de separare, %
1	*L*-leucină	1,58	1,575	99,68
2	*DL*-valină	2,08	2,175	104,56
3	*L*-prolină *	1,37	1,38	100,73
4	Acid *L*-glutamic	2,61	2,587	99,13
5	*L*-alanină	1,145	1,215	106,11
6	Acid *L*-aspartic	1,22	1,245	102,03
7	*L*-histidină	0,81	0,78	96,29
8	*L*-arginină **	0,996	0,9905	99,44
9	*L*-lizină	0,804	0,78	97,01

* Prolina s-a determinat după metoda lui Troll [9].

** Arginina s-a descompus parţial în ornitină. S-au determinat prin cromatografie pe hîrtie 0,57 mg arginină şi 0,319 mg ornitină, ceea ce corespunde la 0,4205 mg arginină.

În tabela 1 sînt date recuperările obţinute la separarea pe coloană a aminoacizilor bazici prin cromatografie pe hîrtie, fiecare valoare fiind media a două determinări. Prin folosirea tamponului de acetat de amoniu *p*H 8,3 şi eluarea argininei şi lizinei cu NH_4OH 0,5 *N*, ambele fracţiuni s-au obţinut în stare pură după evaporare.

1. Winters, J. C., Kunin, R. În: Ind. Eng. Chem., 41, 1949, p. 460.
2. Kunin, R. U.S. 2549378, 1951; C.A., 45, 1951, p. 8 033.
3. Kunin, R. Brit. 658669, 1951; C. A., 46, 1952, p. 3 071.
4. Shinichi Ishii. În: J. Biochem. (Japonia), 43, 1956, p. 531.
5. Bellobono, I. R. În: Ann. Chim. (Roma), 51, 1961, p. 1 210.
6. Bellobono, I. R. În: Chim. Ind. (Milano), 44, 1962, p. 984.
7. Lukow, B. J., Buckley, E. H. În: J. Chromatogr., 15, 1964, p. 218.
8. Orenovcia, V. H. Sovremenîe metodî v biohimii, Iz ratemstvo «Mediţina», Moscova, 1964, p. 162.
9. Troll, W., Lindsley, J. În: J. Biol. Chem., 215, 1955, p. 655.

Institutul de igienă-Cluj

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Cercetarea echilibrului de fază lichid-vapori în sistemul apă-acid formic- acid acetic la 50 şi 200 mm Hg. Se dau date experimentale asupra echilibrului de fază lichid-vapori în sistemele binare apă-acid formic şi apă-acid acetic la 50 şi 200mm Hg, precum şi pentru sistemul ternar apă-acid formic — acid acetic la aceleaşi presiuni. Se determină modificarea compoziţiei şi a temperaturii de fierbere a azeotropului ternar la variaţia presiunii (760 mm Hg, 107,05°C: 35,5% apă, 49,1% acid formic, 15,4% acid acetic; 200 mm Hg, 69,8°C 46,2% apă, 35,5% acid formic, 18,3% acid acetic; 50 mm Hg, 40,4°C: 51,0% apă, 29,4% acid formic, 19,6% acid acetic).

Kuşner, T. M., Taţievskaia, G. I., Irzun, V. A., Volkova, L. V. şi Serafimov, L. A., J. Fiz. Him., 40, nr. 12, dec. 1966, p. 3 010—3 017.

Existenţa echilibrelor simultane în amestecurile gazoase obţinute la producerea acetilenei prin arderea parţială a unor hidrocarburi. Sînt expuse rezultatele unei analize termodinamice asupra produselor obţinute la arderea parţială a unor hidrocarburi la acetilenă. Ca materii prime au fost folosite în acest scop; gaze de cocserie; gaze naturale bogate în metan; benzine primare parafinoase cu greutăţi specifice, 0,638—0,667. S-a observat că în toate amestecurile gazoase studiate la temperatura de reacţie se produc simultan patru echilibre între speciile moleculare CO, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, C_2H_2, C_2H_4 şi carbonul elementar care rezultă la ardere. Pe baza acestor echilibre s-a stabilit o metodă de calcul termodinamic pentru determinarea compoziţiilor unor amestecuri de produse care se pot obţine din cantităţi cunoscute de materii prime.

Cappelli, A., Chim. Ind. (Milano), 48, nr. 12, dec. 1966, p. 1 271—1 277.

Termodinamica sistemelor ternare lichid-gaze supercritice, cu aplicaţii la extracţia în vapori la presiune ridicată. Comportarea unui sistem ternar constînd din două lichide şi un gaz supercritic este determinată din consideraţii termodinamice utilizînd date binare. Proprietăţile termodinamice ale fazelor lichide sînt descrise de către două ecuaţii tip Margules cu coeficienţii de activitate normalizaţi prin convenţie nesimetrică. Faza vapori este tratată ca un gaz neideal constînd numai din componentul supercritic. O tehnică numerică este utilizată pentru rezolvarea ecuaţiilor echilibrelor de fază obţinute. Această metodă dă bune rezultate calitative pentru o varietate de diagrame de fază ternare, dintre care unele au aplicaţii în procesele de separare extractivă, cînd ca dizolvant selectiv este utilizat un gaz supercritic.

Balder, J. şi Prausnitz, J., Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 5, nr. 4, noiemb. 1966, p. 449—455.

Proprietăţile termodinamice ale amestecului de alcani normali. Formula de calcul a lui Lorenz şi van Laar folosită la calculul căldurii de amestecare fără schimbare de volum, este extinsă la calcularea căldurii de amestecare a alcanilor normali, procesul avînd loc în acest caz cu contracţie de volum.

Stoeckli, H. F., Fernandez-Garcia, J. G. şi Boissonas, Ch. B., Trans. Faraday Soc., 62, nr. 11, noiemb. 1966, p. 3 044—3 046.

Determinarea solubilităţii în apă a unor acizi şi alcooli graşi. A fost determinată solubilitatea în apă a unor acizi şi alcooli graşi cu ajutorul unei tehnici noi puse la punct pentru determinarea solubilităţii octadecanoatului de vinil în apă. Rezultatele obţinute au arătat că logaritmul solubilităţii alcoolilor graşi şi a acizilor graşi neionizaţi descreşte liniar cu creşterea lungimii catenei (descreşterea, în cazul

acizilor, se produce cu un factor de 4,0 pentru o grupă CH_2, iar la alcooli, cu un factor 3,7 pentru o grupă CH_2). O aparentă anomalie, respectiv schimbarea pantei, observată la curba de solubilitate a unor acizi graşi superiori în apă este atribuită ionizării acestor acizi în apă. Constanta de ionizare a acidului tetradecanoic în apă la 25°C este $1{,}26 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Robb, I. D., Australian, J. Chem., 19, nr. 12, dec. 1966, p. 2 281—2 284.

Activitatea sistemului $HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O$

Guarise, G. B., Chim. Ind. (Milano), 48, nr. 12, dec. 1966, p. 1316—1 322.

Un aparat pentru determinarea randamentelor cuantice în reacţiile fotochimice din faze fluide

Wasgestian, F. şi Schlafer, H. L., Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 51, nr. 3/4, noeimb. 1966, p. 208—223.

CINETICĂ

Relaţia între constanta de viteză şi coeficientul de activitate la hidroliza esterilor. S-a stabilit o relaţie de proporţionalitate între constanta vitezei de hidroliză alcalină a unui ester, într-un dizolvant hidroalcoolic şi coeficientul de activitate al acestui ester în acelaşi dizolvant.

Esterii studiaţi sînt: acetatul de metil, acetatul de etil, acetatul de propil şi acetatul de izopropil în diverse amestecuri de apă-alcool.

Cu excepţia acetatului de metil, relaţia de proporţionalitate este dată de curba $K = f(rv)$, adică o dreaptă ce trece prin origine.

Villermax, S., Villermax, J. şi Gibert, R., J. Chim. Phys. 63, nr. 10, oct. 1966, p. 1 356—1 358.

Cinetica reacţiilor olefinelor cu halogenii în soluţie apoasă. II. Reacţiile bromului cu diverse olefine şi ale acidului bromhidric cu cîţiva epoxizi. Se dau constantele de viteză ale reacţiilor unor compuşi nesaturaţi (fumarat de etil, maleat de etil, alcool 3,3-dicloralilic, alcooli *cis-* şi *trans*-3-cloralilici, alcool 2-cloralilic şi trei bromuri de arilalchil-alil-amoniu) cu brom molecular, cu ionul de tribromură şi — pentru fumarat de etil şi alcool 2-cloralilic — cu ionii Br_2Cl^- şi $BrCl_2^-$. Nu există o corelaţie între cinetică şi compoziţia produsului de reacţie, etapa determinantă de viteză fiind formarea compusului intermediar care reacţionează rapid cu apa sau ionul de bromură. Măsurători cinetice pe etilenă, propilenoxid şi glicidol sugerează drept intermediar un ion ciclic de bromoniu.

Bell, R. P., şi Pring, M., J. Chem. Soc., *B*, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 119—1 126.

O metodă electrochimică pentru urmărirea desfăşurării reacţiilor radical-ion rapide. Se prezintă o metodă simplă electrochimică pentru urmărirea desfăşurării reacţiilor organice implicînd specii cu viaţă relativ scurtă sau reacţii avînd loc rapid. Anionul radical se formează la o picătură de mercur staţionară pentru o perioadă de timp definită prin aplicarea unui impuls de potenţial de electrod folosind un potenţiostat de viteză înaltă. Desfăşurarea reducerii este observată ca o curbă curent/timp înregistrată oscilografic. Metoda a fost verificată pe reacţiile de reducere în dimetilformamidă ale benzofenonei, acetofenonei, antracenului, naftalinei.

Harrison, J. A., Tetrahedron Letters, nr. 52, dec. 1966, p. 6 457—6 463.

CATALIZĂ

Hidrogenarea microcatalitică a benzenului pe catalizatori metale şi aliaje din grupele VIII şi I b. S-a studiat hidrogenarea benzenului pe catalizatori aliaje de Cu — Ni, Cu — Pd şi Au — Pd, utilizînd o micrometodă. Domeniul de temperaturi studiat a fost 100—180°C pentru aliajul Cu — Ni şi de 80—140°C pentru aliajele Cu — Pd şi Au — Pd. Au fost determinate valorile energiilor de activare aparente. Pe baza datelor experimentale se fac anumite ipoteze asupra mecanismului de reacţie.

Cadenhead, D. A. şi Masse, N. G., J. Phys. Chem., 70, nr. 11, noiemb. 1966, p. 3 558—3 566.

Influenţa adaosurilor asupra cineticii oxidării catalizatorilor de fier. Reacţia de oxidare cu apă a catalizatorilor topiţi de fier este folosită pentru urmărirea influenţei adaosurilor asupra structurii şi reactivităţii catalizatorilor. Viteza specifică de oxidare (raportată la unitatea de suprafaţă) variază la adăugarea de substanţe în seria $CaO <$ $MgO <$ particule de fier $< V_2O = Al_2O_3 < SiO_2$, energia de activare fiind constantă şi de circa 14 ± 1 kcal/mol. Influenţa acestor adaosuri depinde de caracterul acceptor-donor.

Lebedeva, M. M., Rozovski, A. I. şi Korenevskaia, F. V., Kinetika i Kataliz, 7, nr. 6, noiemb. 1966, p. 1 052—1 059.

Structura reticulară a unor catalizatori de dehidrogenare pe bază de oxizi de fier. În procesele de dehidrogenare a etilbenzenului, stirenului, izopropilbenzenului şi a α-metilstirenului, activitatea catalizatorilor pe bază de oxid feric s-a dovedit a fi analogă cu cea a catalizatorilor industriali. Au fost sintetizaţi catalizatori cu un conţinut de 53—80% Fe_2O_3, 1—25% Cr_2O_3, 2,5—19% K_2O şi adaosuri de Al_2O_3, SiO_2, MgO, CaO, CuO. Înainte de utilizare, catalizatorii sintetizaţi prezintă o structură cristalină de tip hematit, iar în formă activă, după 100—500 ore de funcţionare, capătă o structură spinelică. Cercetarea reţelei cristaline a catalizatorilor a demonstrat legătura strînsă dintre structura spinelică şi activitatea catalitică.

Stoicovici, E., Kalmuţchi, G. şi Moldovan—Csomontanyi G., Przemysl Chem., 45, nr. 11, noiemb. 1966, p. 620—624.

Utilizarea zeoliţilor sintetici (sitelor moleculare) în cataliză. După prezentarea structurii şi a proprietăţilor fizico-chimice ale zeoliţilor, se indică principalele metode de obţinere din ei a catalizatorilor: schimbul ionic, impregnarea şi introducerea componentelor catalizatorului în momentul cristalizării zeolitului. Se dau date asupra folosirii lor drept catalizatori în diferite reacţii (alchilarea benzenului cu propenă, alchilarea hidrocarburilor aromatice cu olefine şi alcooli etc.), ca suport în diferite reacţii catalitice (hidrogenarea hidrocarburilor aromatice etc.) şi folosirii catalizatorilor zeolitici polifuncţionali cu mai multe componente (izomerizarea şi hidroizomerizarea hidrocarburilor). Se prezintă ipotezele actuale asupra mecanismului acţiunii lor catalitice.

Minacev, H. M., Gagarin, V. I. şi Isakov, I. I., Usp. Him., 35, nr. 12, dec. 1966, p. 2 151—2 177.

Cinetica sorbţiei apei pe zeoliţi

Lezin, I. S. şi Dubinin, M. M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 171, noiemb. 1966, p. 382—384.

Influenţa modului de obţinere a nichelului Raney bucăţi asupra activităţii acestuia

Podrouzek, O. şi Pašek, J., Chem. Prûmysl, 16 (41), nr. 11, noiemb. 1966, p. 651—655.

PROCESE ŞI APARATE

Transferul de căldură prin convecţie într-un sistem cu două faze. În multe procese chimice, transferul de căldură prin convecţie de la gaze permanente la amestecuri lichide este deosebit de important. Experimentările arată că sistemele de curgere cu două faze sînt superioare din punctul de vedere al transferului termic, sistemelor cu o singură fază. Sînt indicate relaţii empirice care corelează modelele de curgere şi mecanismele de transfer termic, permiţînd astfel determinarea vitezelor schimbului de căldură.

Kudirka, A., Chem. Process Eng., 47, nr. 11, noiemb. 1966, p. 43—45.

Uscarea. În ultimul timp s-au realizat progrese marcante în proiectarea şi exploatarea dispozitivelor de uscare prin pulverizare. De asemenea, o largă aplicare au căpătat uscătoarele cu pat fluidizat.

Se analizează performanţele obţinute în domeniul uscării atît din punctul de vedere al consumului de energie, cît şi al soluţiilor constructive ale utilajelor utilizate în uscarea produselor farmaceutice şi alimentare, a fibrelor naturale şi sintetice, a hîrtiei, precum şi în alte ramuri ale industriei chimice.

Mc Cormick, P. Y., Ind. Eng. Chem. (Intern. Ed.), 58, nr. 11, noiemb. 1966, p. 58—62.

Extracţia lichid-lichid. În ultimii doi ani în procesul de extracţie lichid — lichid, s-au realizat progrese importante atît teoretice, cît şi practice. Sînt de menţionat noi instalaţii de extracţie în industria petrochimică, o instalaţie cu coloane pulsate pentru extracţia caprolactamei de înaltă puritate, instalaţii de extracţie pentru recuperarea acizilor minerali din soluţii apoase diluate folosind răşini schimbătoare de ioni dizolvate în lampant, extractoare cu mai multe trepte pentru separarea ierbicidelor şi pesticidelor din apele reziduale, extractoare centrifugale pentru extracţia unor substanţe radioactive, coloane rotative de extracţie, extractoare cu pulverizatoare etc.

Harris, D. K., Vashist, P. H. şi Beckmann, R. B., Ind. Eng. Chem. (Intern. Ed.), **58**. nr. 11, noiemb. 1966, p. 96—103.

Aparat de purificare prin metoda zonară, orizontal şi continuu. Este prezentat un sistem de rafinare continuu, care poate uşor elimina majoritatea dificultăţilor asociate operaţiilor executate de sistemele continue existente. Se demonstrează eficacitatea aparatului prin purificarea unor sisteme binare, solut-dizolvant. Se preconizează utilizarea lui pentru purificarea unei game largi de compuşi organici, săruri anorganice, metale şi compuşi intermetalici.

Kennedy, J. şi Moates, G., Rev. Sci. Instr., **37**, nr. 11, noiemb. 1966 p. 1 530—1 533.

Ultrafiltrarea gazelor cu ajutorul membranelor ultrafiltrante. Se prezintă tehnologia folosită pentru obţinerea ultrafiltrelor pe bază de nitroceluloză, structura membranelor filtrante şi cîteva modele de ultrafiltre. Se expun bazele teoretice ale filtrării în sisteme aerodisperse şi date referitoare la cinetica filtrării.

Spurny, K., Chem. Listy, **60**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 474—1 495.

Performanţa hidrodinamică a unei coloane de distilare cu talere perforate. Sînt prezentate efectele geometriei talerului şi ale sarcinii de vapori şi lichid asupra performanţei unei coloane de distilare cu talere perforate. Experimentările au fost executate asupra unor amestecuri de pentani într-o coloană cu un diametru de 0,4 m. Au fost măsurate căderea de presiune pe talere, înălţimea zonei de spumă, vitezele de antrenare a lichidului etc. Experimentările au fost conduse la reflux total. Parametrii principali măsuraţi au fost: viteza vaporilor, diametrul orificiilor talerului, spaţiul dintre talere etc.

Bernard, J. şi Sargent, R., Trans. Inst. Chem. Engrs. (London), **44**, 8, oct. 1966, p. 314—327.

Aplicarea metodelor noi de control automat la reactoarele nucleare

Rasetti, M. şi Valauri, M., Energia Nucl., **13**, nr. 12, dec. 1966, p. 668—680.

Consideraţii practice asupra alegerii şi reglării regulatoarelor

Gaillard, A., Génie Chim., **96**, nr. 5, noiemb. 1966, p. 1 347—1 356.

Influenţa antrenării de lichid asupra eficienţei talerelor cu amestecare completă

Aleksandrov, I. A., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 12, dec. 1966, p. 37—41.

Particularităţile pirolizei hidrocarburilor uşoare în cuptoare industriale

Frid, E. B. şi Frid, M. N., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 12, dec. 1966, p. 5—9.

Analogia între transferul de căldură la fierbere şi transferul de masă în condiţiile reacţiilor eterogene însoţite de degajarea unei faze gazoase

Axebrud, G. A. şi Pohodenko, L. A., Kinetika i Kataliz, 7, nr. 6, noiemb. — dec. 1966, p. 1 081—1 083.

Utilizarea curenţilor de inducţie de înaltă frecvenţă în domeniul temperaturilor foarte ridicate

Piskorski, J., Rudy Metale Niezelazne, **11**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 598—602.

COROZIUNE

Determinarea eficienţei inhibitorilor de coroziune acidă ai oţelului. Se descriu bazele teoretice ale unei metode gravimetrice de determinare a eficienţei inhibitorilor de coroziune acidă a oţelului şi pentru cercetarea mecanismului acţiunii lor la decaparea oţelului de scorii. Metoda se bazează pe determinarea cantităţii de scorii pe oţel cu ajutorul decapării catodice în acid care conţine inhibitorul cationactiv.

Afanasiev, A. G., Ukr. Him. J., **32**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 228—1 231.

Cercetări asupra coroziunii într-o serpentină cu apă introdusă în reactorul nuclear W.W.R. — S. Sînt descrise experienţele efectuate cu ajutorul unei serpentine cu apă introduse în reactorul nuclear cehoslovac W.W.R. — S. Experienţele au urmărit stabilirea coroziunii oţelului de către apă în condiţiile descrise şi stabilitatea soluţiilor apoase în care s-au introdus inhibitori de coroziune.

Zajic, V., Kernenergie, 9, nr. 11, noiemb. 1966, p. 333—345.

ELECTROCHIMIE

Tratamentul electrolitic al materialelor metalice. În ultimul timp polizarea electrochimică a metalelor a luat o amploare din ce în ce mai mare. Se indică condiţiile de lucru privind: temperatura, densitatea de curent, tensiunea, timpul, precum şi compoziţia băii pentru oţel, nichel şi aliaje, cupru, alamă, aluminiu şi aliaje, cadmiu, zinc, plumb şi aliaje, staniu, argint, aur, taliu şi magneziu.

Waesser, B., Seifen. Öle. Fette, Wachse, **92**, nr. 26, dec. 1966, p. 957—962.

Proprietăţile electrochimice ale molibdenului şi wolframului

Speranskaia, E. F., Merţalova, V. E. şi Kulev, I. I., Usp. Him., **35**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 129—2 150.

Polarografia ionului clorit. 1. Comportarea în mediu bazic

Gierst, L., Vanderberghen, L. şi Nicolas, E., J. Electroanal. Chem., 12, nr. 5/6, noiemb. — dec. 1966, p. 462—476.

RADIOCHIMIE

Oxidarea radiativă a metanolului. În domeniul temperaturilor joase, randamentul produselor de oxidare a metanolului (cu oxigen sau aer) sub acţiunea radiaţiilor gamma ale ^{60}Co, în fază lichidă, nu depinde nici de temperatură, nici de intensitatea dozei (0,013—1,5 Mrad/h). Peste 0°C, randamentul creşte rapid cu temperatura (de exemplu randamentul în H_2O_2 creşte de la 3,6 molecule/100 eV la —70°C, la 48 molecule/100 eV la 75°C, la 0,013 Mrad/h), scăzînd cu intensitatea dozei (la 75°C: 48 molecule la 0,013 Mrad/h; 22 molecule la 0,16 Mrad/h; 15 molecule la 1,5 Mrad/h), cu creşterea relativă a H_2O_2 şi CH_2O.

Ladîghin, B. I. şi Saraeva, V. V., Kinetika i Kataliz, 7, nr. 6, noiemb. — dec. 1966, p. 967—976.

Determinarea radioactivităţii substanţelor organice marcate cu ^3H

Starčuk, Z. şi Cupák, M., Chem. Listy, **60**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 543—1 545.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cercetări asupra cristalelor mixte de $ZrO_2 . 2MoO_3$. În decursul cercetărilor efectuate pentru obţinerea cristalelor de ZrO_2 din topitura amestecului cvasiternar $ZrO_2 - LiMoO_4 - 4MoO_3$, s-au obţinut cristalele oxidului ternar $ZrO_2 . 2MoO_3$, reprezentînd faza primară stabilă. Monocristalele mari, tabulare, de $ZrO_2 . 4MoO_3$, cristalizate în sistemul trigonal sau hexagonal, s-au format prin răcirea topiturii cu o viteză de 5°C/h, în intervalul de la 980 la 730°C. Se indică datele obţinute privitoare la morfologia, caracteristicile termice şi parametrii de reţea ai noului compus.

Kleber, W. şi Doerschel, J., Z. Anorg. Allg. Chem., **347**, nr. 5—6, noiemb. 1966, p. 289—293.

Reducerea mecanochimică a unor oxizi metalici cu cărbune. S-a cercetat reducerea mecanochimică a oxizilor CuO, UZnO, Fe_3O_4, Fe_2O_3, NiO, CoO şi MgO cu cărbune la temperatura camerei, într-o moară vibratoare, avînd 1 420 rot./min. la o amplitudine de 3,2 mm. S-a stabilit variaţia gradului de reducere în funcţie de durata procesului, energia mecanică aplicată, tipul de cărbune folosit drept reducător. Reacţiile studiate au fost posibile datorită formei deosebit de active în care se găseau reactanţii.

Grohn, H., Pauderot, R. şi Friedrich, H., Z. Anorg. Allgem. Chem., **348**, nr. 1—2, noiemb. 1966, p. 21—29.

IND. ANORGANICĂ

Dezagregarea alcalină a piroluzitei. Sînt discutate cîteva aspecte tehnologice moderne asupra obţinerii permanganatului de potasiu din bioxid de mangan, prin dezagregarea alcalină, cînd rezultă ca produse intermediare K_3MnO_4 şi K_2MnO_4. Sînt prezentate etapele procesului; pe baza cunoştinţelor asupra desfăşurării reacţiei, se discută apoi propuneri cu privire la agregatele de reacţie.

Baronius, W. şi Marcy, J., Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 12, dec. 1966, p. 723—727.

Absorbţia bioxidului de carbon în soluţii de alcalii şi amine

Danckwerts, P. şi Sharma, M., Chem. Eng., 202, oct. 1966. p. 244—280.

Problemele automatizării industriei acidului sulfuric privite din punct de vedere tehnologic

Weychert, S. şi Urbanek, A., Przemysl Chem., **45**, nr. 11, noiemb., 1966, p. 589—591.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Realizări recente în hidrometalurgia sub presiune. Se prezintă o sinteză amplă a celor mai noi procedee hidrometalurgice industriale care folosesc tehnica de extracţie sub presiune. Se dau schemele tehnologiilor aplicate pentru tratarea concentratelor de sulfuri de nichel şi de cobalt, procedeul de obţinere a cementului de cupru « Universal Minerals», procedeul aplicat cu începere din anul 1966 la Arizona pentru purificarea cementului de cupru, procedeul Outokumpu de descompunere termică a piritelor, schemele pentru tratarea sub presiune a concentratelor de cupru, de molibden, a lateritelor etc.

Mackiw, V. N., Benz, T. W. şi Evans, D. J. I., J. Instit. Metals, **94**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 143—158.

Controlul procesului de convertizare a cuprului prin determinarea conţinutului de bioxid de sulf în gazele de convertizor. Datele experimentale au dovedit că determinarea conţinutului de SO_2 în gazele rezultate din procesul de convertizare a cuprului poate sta la baza unei metode noi şi precise pentru stabilirea momentului final în procesul de convertizare. Se descrie aparatul folosit pentru determinări şi se dă schema acestuia. Aplicabilitatea metodei a fost confirmată printr-o serie de înregistrări industriale în decursul convertizării. Se dau diagramele de înregistrare.

Dudgeon, E. H., Canad. Mining. Met. Bull., **59**, nr. 655, noiemb. 1966, p. 1 321—1 328.

Reducerea zincului din ferit de zinc în prezenţa carbonului. S-a stabilit experimental că randamentul de reducere cu cărbune al zincului din oxid de zinc pur, din amestecul de oxizi ($ZnO + Fe_2O_3$) şi din ferit de zinc ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) în limitele de temperatură 1 000—1 150°C este practic acelaşi. Interpretarea matematică a datelor experimentale a demonstrat desfăşurarea diferită a reacţiilor pentru cele trei cazuri. Valorile energiilor de activare sînt apropiate pentru amestecurile de oxid de zinc — oxid de fier şi pentru ferit de zinc.

Mirowiec, J., Rudy Metale Niezelazne, **11**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 575—579.

Obţinerea buretelui de zirconiu, de titan şi de hafniu. I. Proprietăţile şi utilizările zirconiului

Aubert, M. J., J. Four Electr., nr. 9, noiemb. 1966, p. 259—260.

Creşterea monocristalelor de Zircaloy-2

Nasir, M. J. şi Bray, H. J., J. Instit. Metals, **94**, nr. 11, noiemb., 1966, p. 398—399.

SUBSTANŢE PURE—SEMICONDUCTOARE

Rafinarea clorurilor de staniu. Rectificarea clorurii stanoase s-a efectuat într-o coloană de cuarţ cu umplutură, sub o presiune de 100 mm Hg. Prin rafinarea zonară a produsului rectificării se obţine $SnCl_2$ cu următorul conţinut de impurităţi: Fe < 1 p.p.m., Cu < 0,4 p.p.m., Pb < 0,5 p.p.m. şi Bi < 0,5 p.p.m. Coeficientul de repartiţie la rafinarea zonară a $SnCl_2$ pentru $FeCl_2$ are o valoare subunitară. Se dă schema coloanei de rectificare.

Klofac, J., Chem. Prûmysl, **16/41**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 683—684.

Dotarea monocristalelor de siliciu în vederea realizării conductibilităţii de tip *n*. S-a cercetat trecerea monocristalelor de siliciu cu conductibilitate de tip *p* în tip *n* prin adăugare de fosfor. Fosforul se depune pe monocristale din soluţie diluată de acid fosforic, după care monocristalele se supun topirii zonare. Procedeul permite obţinerea de monocristale cu diferite rezistenţe specifice pentru diverse utilizări în tehnica semiconductoarelor.

Plocek, J., Gallas, M. şi Gala J., Chem. Prûmysl, **16/41**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 647—651.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Precipitarea impurităţilor în îngrăşămintele obţinute din acid fosforic pe cale umedă. S-au identificat şi caracterizat o serie de fosfaţi metalici care rezultă la fabricarea îngrăşămintelor lichide şi solide prin amonizarea acidului fosforic pe cale umedă. Cei mai mulţi dintre compuşi sînt pirofosfaţi; atunci cînd acidul conţine şi acizi polifosforici; au fost identificaţi însă şi diferiţi ortofosfaţi, proveniţi fie din metale prezente iniţial în acid, fie din adaosurile sub formă de microelemente, acestea din urmă blocînd fosforul sub formă de produse cu valoare agronomică redusă.

S-a constatat o substituire izomorfă a potasiului cu amoniu, aluminiului cu Fe (III), a Fe (II), cu Mn (II), Zn, Cu (II).

Dintre compuşii rezultaţi la fabricarea îngrăşămintelor lichide, cei mai importanţi sînt fosfaţii dubli de magneziu, fier, aluminiu şi amoniu. Sînt în curs studii privind valoarea fiecărui compus pentru agronomie.

Frazier, W. A., Smith, J. P. şi Lehr, J. R., J. Agr. Food Chem., **14**, nr. 5, sept. — oct. 1966, p. 522—530.

Îngrăşămintele de perspectivă. Pe linia reducerii preţului de cost al îngrăşămintelor, s-au dezvoltat o serie de tehnologii moderne de fabricaţie care au dus la produse cu conţinut ridicat în substanţă activă. Un exemplu în acest sens îl constituie acidul superfosforic, produs intermediar la fabricarea polifosfaţilor de amoniu — sub formă lichidă şi solidă — de tipul 11—37—0, respectiv 15—60—0 precum şi alţi polifosfaţi, ca, de exemplu: de calciu sau de potasiu. O perspectivă mare o au şi îngrăşămintele complexe: uree-fosfaţi de amoniu de tip 35—18—0, 29—29—0, 16—22—22, 25—15—15 datorită utilizării în procesul de fabricaţie a unor soluţii intermediare de uree şi gaze reziduale, ceea ce duce la produse ieftine. O atenţie deosebită se dă şi introducerii microelementelor în îngrăşămintele compuse concentrate fie la pudrare, fie direct în produs. În acest sens se menţionează introducerea la scară industrială a sulfului în amoniacul anhidru şi a zincului în polifosfaţi.

Nelson, L. B., Ag. Chem., **21**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 20—22, 96.

CHIMIE ORGANICĂ

Izomerizarea butenelor iniţiată de clorură de paladiu. Butenele sînt izomerizate la 25°C în prezenţa $PdCl_2$ (1 g la 20 ml soluţie), reacţia avînd loc la contactul fazei gazoase cu soluţia apoasă de catalizator. În aceste condiţii, izomerizarea *l*-butenei nu depinde de conversie, şi compoziţia corespunde aproximativ echilibrului termodinamic. Introducerea în soluţia apoasă de *p*-benzochinonă, chinhidronă are un efect inhibitor. Din datele cinetice se deduce că procesul are un caracter ionic înlănţuit, fără participarea de radicali liberi, în care rolul de agenţi de transfer de lanţ îl au complecşi ai metalului de valenţă neobişnuită.

Moiseev, I. I., Pestrikov, S. V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **171**, nr. 1, noiemb. 1966, p. 151—154.

Alchilarea fenolilor cu compuşi bifuncţionali. XV. Alchilarea *m*- şi *p*-crezolilor cu alcool alilic în sistem continuu şi izomerizarea catalitică a eterilor alilici ai crezolilor. Alchilarea *m*- şi *p*-crezolilor cu alcool alilic în fază gazoasă pe catalizatori de diferite acidităţi (oxid de aluminiu şi clorură de zinc pe oxid de aluminiu), la 200—300°C, duce în principal la dimetilcumaran (pînă la 40%) şi *o*-alilcrezol (15%). Izomerizarea eterilor alilici ai crezolilor pe aceiaşi catalizatori are — în fază de vapori — caracter intramolecular; se obţin *o*-alilcrezoli şi produsul de ciclizare — dimetilcumaran, cu randament pînă la 98%.

Viktorova, E. A., Şuikin, N. I., Ţiţughina, N. N şi Karahanov, E. A., Izv. Akad Nauk SSSR, nr. 12, dec. 1966, p. 2 193—2 197.

Reacţia între etilenă şi apă de clor într-o coloană cu pereţi stropiţi. I. Mecanismul reacţiei. Se determină vitezele de sorbţie ale etilenei în apă, apă de clor acidulată cu acid clorhidric şi soluţii de acid hipocloros într-o coloană cu pereţi stropiţi. Coeficienţii de difuziune determinaţi la 20 şi 30°C sînt asemănători cu cei determinaţi prin alte tehnici. Viteza de sorbţie a etilenei în acid hipocloros nu este în apă semnificativ mai mare, aşa cum este în soluţii de clor în apă acidulată cu acid clorhidric, indicînd formarea etilenclorhidrinei printr-un complex intermediar în fază lichidă între etilenă şi clor liber.

Dun, P. W. Wood, T., J. Appl. Chem., **16**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 336—338.

Oxidarea compuşilor organici cu bioxid de mangan activ. Se indică condiţiile (dizolvant, timpul şi temperatura de reacţie, raportul de reactanţi) în care bioxidul de mangan activ poate fi folosit la oxidarea alcoolilor nesaturaţi în mediu neutru, respectiv a alcoolilor α, β-nesaturaţi la cetonele corespunzătoare, alcoolilor aromatici la acizi sau cetone aromatice, a hidrocarburilor la aldehide şi cetone, a fenolilor, a aminelor şi a compuşilor din alte clase.

Korşunov, G. P. şi Vereşciaghin, L. I., Usp. Him., **35**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 255—2 284.

Aditivi antioxidanţi pentru trietilenglicol. În absenţa unor aditivi antioxidanţi, încălzirea trietilenglicolului la temperatura de 150°C, în atmosferă de azot nu produce schimbări în produs. La temperaturi mai mari, *p*H-ul acestui dizolvant scade pînă la valori sub 8. Prin adăugarea de dietanolamină şi topanol se obţine o stabilizare a trietilenglicolului. Prin adăugarea de cantităţi mici din aceşti aditivi dizolvantul menţionat dă rezultate bune în atmosferă de azot chiar la temperatură de 200°C, timp de 4,5 ore. Încercările au fost efectuate cu trietilenglicol anhidru. Prin adăugarea de apă în trietilenglicol chiar la temperatura normală, *p*H-ul creşte într-o oarecare măsură. Astfel dacă în trietilenglicol pur cu *p*H 8,7 se adaugă 5—10% apă, acest *p*H creşte pînă la 9,0—9,1.

Jake, L. Iu., Gurevici, I. L., Endeka, E. Iu. şi Şcerbina, E. I., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 12, dec. 1966, p. 27—28.

Unele 3-arilacetilacetone: reactivitatea şi complecşii lor cu metalele. Pe baza faptului că se cunosc complecşi ai acetilacetonei, cu structuri plane, rigide, s-a presupus că substituţia la C_3 cu grupe fenil substituite ar da, de asemenea, complecşi. Ca urmare, din diferite 3-arilacetilacetone s-au sintetizat complecşi cu Cu (II), Ni (II) şi Co (II). Aceşti complecşi neionici s-au dovedit rezistenţi din punct de vedere termic. La asemenea complecşi există o rotaţie limitată în jurul legăturii benzen-acetilacetonă.

Se discută posibilitatea preparării unor complecşi analogi cu bis-acetilacetonetilendiamină.

Mac Dermott, T. E., Australian, J. Chem., 19, nr. 12, dec. 1966, p. 2 257—2 257.

Reacţia oxidului de carbon cu complecşi trifenilfosfinici de platină zero. Se descrie reacţia de carbonilare a unor complecşi trifenilfosfinici de platină zero, $[Pt(PPh_3)_4]$ şi $[Pt(PPh_3)_3]$ şi se propune un mecanism probabil al reacţiilor de schimb între CO şi PPh_3 la compuşii $[Pt(PPh_3)_4]$, $[Pt(PPh_3)_3]$ şi $[Pt(PPh_3)_2]$. În continuare sînt discutate spectrele IR, proprietăţile şi reactivitatea acestor derivaţi carbonilici ai platinei zero.

Cariati, F. şi Ugo, R., Chim. Ind. (Milano), 48, nr. 12, dec. 1966, p. 1 288—1 292.

O nouă metodă de preparare a complecşilor metalcarbonilici ai cromului şi molibdenului. Carbonilii substituiţi de crom şi molibdem se obţin în condiţii foarte blînde, cu randamente practic cantitative, din norbornadienmetalcarbonili.

Prin tratarea anilinei respectiv ciclohexilaminei, se obţine trianilinmolibdentricarbonilul, respectiv tricicloheхilaminocrom (respectiv molibden)-tricarbonilul ca reprezentanţi ai combinaţiilor trisubstituite de tipul $L_3Me(CO)_3$. În afară de aceştia se obţin, cu randamente mai mici, şi metaltricarbonili aromatici de tipul $ArMe(CO)_3$ (Ar = anilina; Me = Cr, Mo), precum şi ciclohexilamincrompentacarbonilul, ca reprezentanţi ai combinaţiilor monosubstituite de tipul $LMe(CO)_5$. Un complex biciclic de tipul $(L\text{-}L)_3Mo_2(CO)_6$ se obţine cu ligandul bidentat *L-L* = etilendiamină.

Werner, H. şi Prinz, R., Chem. Ber., **100**, nr. 1, 1967, p. 265—270.

Complexarea zirconiului şi hafniului cu acizii aminopolicarboxilici

Ermakov, A. N., Marov, I. N. şi Kalinicenko, N. B. J. Neorg. Him., **11**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 2 614—2 619.

Compuşii nitrozoacidoteraminici ai platinei

Nazarova, L. A., Cerneaev, I. I., Kolesnikova, A. N şi Morozova, A. S., J. Neorg. Him., **11**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 2 503—2 512.

Cel mai simplu radical liber

Dainton, F. S., Chem. Eng. News, **45**, nr. 1, ian. 1967, p. 73—74.

Rolul etilenei în sinteza alcoolilor din oxid de carbon şi hidrogen pe catalizatori de fier

Başkirov, A. N., Kriukov, I. B., Simonianţ, E. G. şi Liberov, V. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **171**, nr. 3, noiemb. 1966, p. 609—612.

Proprietăţile fizice ale alchilencarbonaţilor

Grişcenko, N. F. şi Pokorskii, V. N., Neftepererabotka i Neftehim., nr. 11, 1966, p. 31—33.

Izomerizarea izonitril-nitril

Casanova, J., Werner, N. D. şi Schuster, R. E., J. Org. Chem., **31**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 3 473—3 481.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Influenţa unor parametri asupra procesului de hidratare sub presiune a oxidului de propilenă pînă la propilenglicol. Într-o autoclavă tubulară, adaptată la funcţionare continuă, s-a efectuat studiul parametrilor procesului de hidratare sub presiune, fără catalizator, a oxidului de propilenă pînă la propilenglicol. S-au stabilit condiţiile optime ale procesului (temperatura 190—200°C, raport molar apă: oxid de propilenă de 35:1, durata reacţiei, circa 30 min., presiunea, 10—15 atm), care duc la atingerea unui randament de reacţie de circa 90%.

Myszkowski, J., Zielinski, A. Z. şi Ścislewska, U., Przemysl Chem., **45**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 619—620.

Obţinerea caprolactamei pe bază de toluen prin nitrozodecarboxilarea unor derivaţi ai acidului ciclohexancarboxilic. I. Procedeul de obţinere a caprolactamei din toluen (procedeul Snia-Viscoza) permite realizarea acestui proces în numai trei etape (toluen-acid benzoic — acid ciclo-

hexancarboxilic-caprolactamă), cu randamente mari (pînă la 90%) şi avantaje economice, în comparaţie cu sintezele caprolactamei din benzen sau fenol.

Sînt cercetate obţinerea acidului benzoic şi a benzoatului de metil prin oxidarea cu aer a toluenului, precum şi hidrogenarea acidului benzoic şi a esterilor şi sărurilor lui. S-a constatat că, pe cînd hidrogenarea catalitică (cu nichel) a acidului benzoic (obţinut din toluen prin oxidarea cu aer la 150—180°C, 8 ata şi cu catalizator stearat de cobalt) întîmpină greutăţi tehnologice atît în fază gazoasă cît şi în fază lichidă, hidrogenarea catalitică a benzoatului de metil poate fi realizată cu randamente pînă la 95%, condiţiile optime fiind temperatura de 150°C, presiunea de 50 ata şi catalizatorul Ni-Al_2O_3. Hidrogenarea benzoatului de sodiu în soluţie apoasă, la 160°C şi 220 ata, cu acelaşi catalizator duce la obţinerea acidului ciclohexancarboxilic, cu randament de 99%.

Smeykal, K., Mahler, G., Moll, K. K. şi Naumann, H. J., Chem. Teh. (Berlin), **18**, nr. 12, dec. 1966, p. 717—722.

Prelucrarea oaselor animale şi aspecte tehnologice asupra construcţiei de instalaţii pentru prelucrarea oaselor. După ce se face o privire de ansamblu asupra produselor obţinute din oase animale şi se subliniază cîteva aspecte generale legate de prelucrarea acestora, sînt descrise procedee de prelucrare în vederea obţinerii unor produse importante: materii furajere, clei de oase, gelatină şi ulei etc.

Froboess, J., Chem. Tech. (Berlin), **18**, nr. 12, dec. 1966, p. 712—716.

PETROCHIMIE

Sinteza acetonitrilului din gazele de la cracarea electrică care conţin acetilenă. În scopul reducerii preţului de cost al materiei prime pentru sinteza pe bază de acetilenă se utilizează direct gazele de piroliză după ce au fost îndepărtate produsele lichide şi negrul de fum. S-a lucrat cu amestecuri C_2H_2: NH_3 de 1 : 1—1,4 într-un reactor cu catalizator de oxid de zinc la 330—500°C şi la presiune de 1—4 atm, acetonitrilul rezultat fiind captat la —15°C. Temperatura optimă a fost 415—420°C, cînd s-a obţinut conversie completă a acetilenei într-o singură trecere, cu selectivitate de 96—98%, la viteză volumică de 2 500 l amestec gaze/l catalizator. La amestecuri cu 5—29,5% C_2H_2 nu s-a constatat o influenţă negativă a concentraţiei de acetilenă asupra calităţii acetonitrilului. Catalizatorul îşi menţine activitatea timp de 4—5 h, dar se regenerează complet prin calcinare în două trepte la 400 şi la 450—500°C.

Frid, R. M., Peciuro, N. S., Soldatenkov, A. T. şi Ahmerov, K. M., Neftepererabotka i Neftehim., nr. 11, 1966, p. 27—30.

Alegerea şi pregătirea materiei prime pentru obţinerea acidului butilsulfuric. Atît acidul butilsulfuric cît şi alcoolul butilic secundar pot fi obţinuţi în condiţii satisfăcătoare din fracţiunea butan-butenică rezultată de la cracarea termică şi catalitică şi din produsele dehidrogenării butanului într-o singură treaptă. Fracţiunea butan-butenică de la cracarea termică şi catalitică trebuie în prealabil epurată pentru îndepărtarea în cea mai mare parte a izobutenei, întrucît prezenţa acesteia din urmă duce la formarea într-o mare măsură a polimerilor. Produsul rezultat de la dehidrogenarea într-o singură treaptă a butanului este raţional să fie utilizat direct fără epurare preliminară pentru îndepărtarea unor cantităţi reduse (1—1,5%) de divinil. Această epurare este destul de complicată şi nu contribuie într-o măsură însemnată la mărirea randamentului de alcool butilic secundar.

Muşenko, D. V., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 12, dec. 1966, p. 21—24.

Sinteza aldehidelor prin reacţia aminelor cu butadiena. Prin reacţia butadienei cu aminele în prezenţă de compuşi de metale alcaline ca, de exemplu, hidruri sau amide, se formează aldimine. La hidroliză acidă se obţin aldehide C_{12} cu sistem de carbon cuaternar. Randamentele în aldehidă ating 78% la folosirea *terţ*-butilaminei, în raport molar 2 : 1, la 120°C, în prezenţă de NaH. Produsul de reacţie este 2-(2-butenil)-2-etil-4-hexenal.

Zuech, E. A., Kleinschmidt, R. F. şi Mahan J. E., J. Org. Chem., **31**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 3 713—3 718.

Tendinţe la alegerea capacităţii noilor instalaţii de etilenă. În diferite ţări sînt în proiectare sau în curs de construcţie instalaţii de etilenă de 100 000—450 000 t, destinate acoperirii nevoilor de materie primă pentru polietilenă, etilenoxid, etanol, stiren, clorură de vinil şi acetat de vinil. Se discută factorii care afectează economic proiectarea şi construcţia viitoarelor instalaţii (capacitatea, costul materiilor prime, valoarea termică şi economică a produselor secundare), în special raportul randamentelor în etilenă şi produse secundare.

Frank, S. M. şi Lambrix, J. R., Erdöl, Kohle, 19, nr. 12, dec. 1966, p. 829—832.

Unele aspecte asupra proiectării instalaţiei I.C.I. de reformare a benzinelor în prezenţa aburului. Este prezentată metoda utilizată pentru proiectarea cuptorului instalaţiei I.C.I. de reformare a benzinelor în prezenţa aburului, subliniindu-se, în mod special, economia de combustibil şi recuperarea de căldură. De asemenea este prezentat echipamentul de ardere. Pe baza acestor date sînt precizate şi discutate diversele sorturi de materiale alese în domeniul temperaturilor ridicate.

Ellis, J., Chem. Eng., **203**, noiemb. 1966, p. 306—312.

Obţinerea ciclopentadienei din materii prime petroliere

Veliev, K. G., Mardanov, M. A. şi Mir-Gaşimova, L. M. Neftepererabotka i Neftehim., nr. 11, 1966, p. 31—33.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Proprietăţile coloidale chimice ale alchilbenzensulfonaţilor de sodiu în stare izolată. A fost elaborată o metodă de sinteză a alchilbenzensulfonaţilor de sodiu cu catenă liniară alchilică în stare izolată. În soluţiile apoase de alchilbenzensulfonaţi de sodiu au fost găsite două valori pentru concentraţiile critice de formare a miceliilor şi s-a constatat că o dată cu mărirea catenei alchilice în molecula de alchilbenzensulfonat de sodiu domeniul de formare a miceliilor se restrînge treptat şi aceasta într-o mare măsură începînd cu homologul R_{10}. Prin măsurarea pe cale conductometrică a concentraţiilor critice de formare a miceliilor s-a stabilit că în intervalul de temperaturi 40—75°C aceste concentraţii critice pentru compuşii cercetaţi rămîn practic invariabile.

Mocealova, O. S., Tomson, R. M., Nikitina, S. A. şi Faingold, S. I., Him. i Tehnol. Topliv i Masel, **11**, nr. 12, dec. 1966, p. 17—20.

Incercări de adsorbţie cu noi detergenţi. S-a studiat comportarea unor noi detergenţi anionici în ceea ce priveşte descompunerea lor biologică în instalaţiile de limpezire. Încercările efectuate cu opt detergenţi diferiţi au arătat că aceştia pot fi adsorbiţi atît de unele materiale inerte, ca, de exemplu, carbon activ, silice, alumină, hidroxid de aluminiu, cît şi de bacterii, ca: *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Streptococcus aureus*, *Pseudomonas fluoresceus*. Adsorbţia are loc conform izotermei de adsorbţie a lui Freundlich şi depinde de *p*H şi de tipul de detergent. Rezultatele au arătat că fenomenul de adsorbţie este foarte important pentru reducerea conţinutului de detergenţi în sistemele de limpezire şi interesează atît pe producători cît şi pe consumatori.

Hartmann, L. şi Mosebach, H., Tenside, **3**, nr. 10, oct. 1966, p. 349—354.

Studiu experimental privind problema compatibilităţii agenţilor de suprafaţă cu epiderma în medicina muncii. Una dintre principalele utilizări ale agenţilor tensioactivi o constituie folosirea lor la spălarea pielii în diverse sectoare profesionale.

Sînt indicate diferite metode de determinare a acţiunii detergente a acestora şi a efectelor secundare probabile asupra pielii. Se face o comparaţie a rezultatelor obţinute cu cinci grupe diferite de substanţe tensioactive, şi anume: *n*-dodecilbenzensulfonat de trietanolamină, sarea de sodiu a acidului gras metiltauridic, alchilsulfonatul de sodiu, sarea de sodiu a acidului gras albuminic şi laurildiglicoletersulfat de sodiu, luînd ca termen de comparaţie laurilsulfatul de sodiu. Se propune stabilirea unui coeficient care să ţină seama de efectele principale şi secundare (SEF) şi care să caracterizeze orice agent tensioactiv.

Modde, H., Schuster, G. şi Tronnier, H., Tenside, **3**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 368—373.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Dizolvarea şi recristalizarea cristalelor de polietilenă suspendate în diferiţi dizolvanţi. Se determină prin analiză termodiferenţială a suspensiilor de cristale de polietilenă în *p*-xilen, *n*-dodecan şi decalină, dependenţa temperaturii de dizolvare de concentraţie, temperatura de cristalizare şi dizolvant şi se urmăreşte recristalizarea izotermă a funcţiei de timp şi temperatură, ca şi recristalizarea la încălzire cu viteză constantă. Împreună cu microscopia electronică şi cu analiza de raze X de unghi mic, metoda serveşte la elaborarea unei imagini generale a comportării cristalelor suspendate de polietilenă. Recristalizarea are loc printr-un proces de dizolvare — redepunere.

Blackadder, D. A. şi Schleinitz, H. M., Polymer, 7, nr. 12, dec. 1966, p. 603—637.

Policondensaţi termostabili. Recent, au fost obţinuţi prin condensarea unor compuşi organici puri compuşi macromoleculari avînd o stabilitate termică ridicată. Unii dintre ei au caracteristici, cum ar fi zona de topire, solubilitatea, care permit obţinerea lor sub formă de filme sau fibre. Aceşti compuşi se pot împărţi în trei categorii principale: policondensaţi aromatici, polieterocondensaţi şi structuri bicatenare în scară. Fiecare dintre aceste grupe corespunde unor materiale utilizabile în domenii de aplicaţie net diferenţiate.

Néel, J., Chim. Ind. (Paris) 96, nr. 5, noiemb. 1966, p. 1 289—1 300.

Degradarea termică a polimetacrilatului de metil izotactic şi sindiotactic. Se studiază degradarea termică a polimetacrilatului de metil izotactic şi sindiotactic, domeniul de temperaturi fiind de 300—400°C. Analiza cineticii procesului a fost efectuată atît prin urmărirea manometrică a cantităţii de monomer formată la descompunere, cît şi prin determinarea viscozimetrică a lungimii catenei polimere în diverse etape ale degradării.

Determinările experimentale arată că în polimerii izotactici, lanţul cinetic al reacţiei de depolimerizare este mai mic decît lungimea catenei, pe cînd la polimerii sindiotactici este de acelaşi ordin de mărime. Energia globală de activare a procesului este similară în ambele cazuri (de circa 64 kcal/mol).

Jellinek, H. H. G. şi Mingh Dean Luh., J. Phys. Chem., 70, nr. 11, noiemb. 1966, p. 3 672—3 679.

Oxidarea poliepoxizilor cu oxigen molecular. A fost studiată autooxidarea unor poliepoxizi izotactici, de tipul $-(CH_2-CHR-O)_n-$, respectiv polietilenoxid, polipropilenoxid, polibutilenoxid şi polistirenoxid. Între 50 şi 150°C rezultă produse de reacţie volatile alcătuite în principal din alcooli, ROH (proveniţi din catena laterală R), din metilcetone, *R*-CO-CH_3, cum şi din alcoolii secundari, *R*-CHOH-CH_3 (obţinuţi prin reducerea acestora). La polietilenoxid se formează numai apă.

Se discută mecanismul acestor autooxidări.

Dulog, L., Farbe Lack, 73, nr. 1, ian. 1967, p. 11—17.

Polimerizarea iniţiată electrolitic a caprolactamei

Gilch, H. şi Michael, D., Makromol. Chem., 99, 15 dec. 1966, p. 103—116.

Mecanismul telomerizării etilenei cu tetraclorură de carbon şi cloroform

Englin, B. A. şi Freidlina, R. H., Izv. Akad. Nauk SSSR, nr. 12, dec. 1966, p. 2 097—2 104.

MATERIALE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE

Obţinerea şi proprietăţile fibrelor pe bază de copolimeri ai acrilonitrilului şi metacroleinei. Sinteza copolimerilor acrilonitrilului şi metacroleinei pentru obţinerea de fibre a fost realizată din soluţii apoase şi benzenice ale monomerilor respectivi. Fibrele obţinute din copolimerul menţionat au proprietăţi mecanice satisfăcătoare. Proprietăţile elastice ale fibrelor de copolimer acrilonitrilmetacroleină sînt într-o oarecare măsură inferioare fibrelor poliacrilonitrilice, dar fibrele copolimerului menţionat sînt superioare celor poliacrilonitrilice în ceea ce priveşte rezistenţa la uzură. Încercările au arătat că este posibilă utilizarea fibrelor de copolimer pentru obţinerea unor modificări chimice ulterioare în scopul producerii pe cale chimică a unor fibre vopsite şi rezistente la căldură.

Kolk, A. R., Konkin, A. A. şi Rogovin, Z. A., Him. Volokna. nr. 6, 1966, p. 15—18.

Stabilitatea la lumină a fibrelor polipropenice. A fost studiată îmbătrînirea pe cale fotochimică a fibrelor polipropenice, stabilizate cu agenţi de absorbţie a razelor ultraviolete şi cu agenţi stabilizatori împotriva atacului termooxidant. Încercările au arătat că mulţi dintre agenţii stabilizatori contra atacului termooxidant ai polipropenei au o acţiune de protecţie a acestor fibre nu numai contra îmbătrînirii prin căldură, ci şi contra celei datorite luminii. S-a constatat că cea mai eficientă protecţie a fibrelor polipropilenice contra atacului pe cale fotochimică se obţine cu amestecuri de stabilizatori care conţin agenţi de absorbţie a razelor ultraviolete şi agenţi de protecţie contra atacului termooxidant. Cercetările au scos la iveală mecanismul de inhibare a atacului fotochimic al polipropenei în prezenţa agenţilor de protecţie contra luminii şi a celor antioxidanţi.

Popov, A. G., Tokareva, L. G. şi Mihailov, N. V., Him Volokna, nr. 6, 1966, p. 26—29.

Materiale plastice pentru turnuri de răcire a apei în rafinării. Se lărgeşte folosirea de materiale plastice (polistiren, policlorură de vinil, polipropenă şi polietilenă de densitate înaltă) la construcţia de turnuri de răcire pentru apă. Ele prezintă o serie de avantaje (spaţiu mai redus, conservare mai bună la apă dură, rezistenţă completă la bacterii şi ciuperci, absenţa coroziunii etc.) în comparaţie cu sistemele clasice de lemn sau metal. Se prezintă principalele soluţii tehnice moderne.

Sherwood, P. W., Erdöl Kohle, 19, nr. 11, noiemb. 1966, p. 823—824.

LACURI ŞI VOPSELE

Cercetări referitoare la obţinerea pigmentului galben de oxid de fier. În legătură cu tehnologia de fabricare a oxidului galben de fier, au fost studiaţi diferiţi factori care influenţează viteza de formare a pigmentului: concentraţia în sulfat feros, a soluţiei, cantitatea şi suprafaţa fierului prezent, viteza de trecere a aerului, turaţia agitatorului. Ecuaţia generalizată stabilită pentru viteza de formare a pigmentului a fost verificată prin rezultatele experimentale obţinute. Pe baza acestei ecuaţii se trage concluzia că viteza procesului poate fi crescută prin mărirea coeficientului de transfer de masă, adică a suprafeţei pentru transferul de masă al oxigenului, precum şi prin creşterea difuziunii turbulente în proces.

Polinszky, K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 50, 1966, p. 483—496.

Parafine clorurate în vopsele. Datorită avantajelor lor tehnice şi economice, parafinele clorurate sînt utilizate în măsură crescîndă în industria lacurilor şi a materialelor plastice. Se face o amplă prezentare a proprietăţilor acestor produse şi a posibilităţilor variate de utilizare. Astfel, parafinele clorurate lichide prezintă bună solubilitate în dizolvanţii organici cei mai importanţi şi sînt practic perfect miscibili cu toţi plastifianţii uzuali, din care cauză îi pot înlocui parţial sau total; cele solide formează un produs asemănător răşinilor, care prezintă o bună solubilitate în hidrocarburi aromatice şi clorurate, cum şi în esteri şi poate folosi ca liant mai ales pentru vopsele rezistente la agenţi chimici, cărora le conferă proprietate de bună aderenţă şi un luciu superior.

Eckhardt, H. şi Grimm, G., Farbe Lack, 73, nr. 1, ian. 1967, p. 36—41.

Cu privire la obţinerea şi proprietăţile hexa (*bis*) metoximetilmelaminei

Grimmer, J. şi Samkova, G., Plaste Kautschuk, 13, nr. 12, 1966, p. 737—741.

Coloranţi cianinici din imidazofenazină şi spectrele lor de absorbţie. Prin ciclizarea 2,3-diacetildiaminofenazinei în nitrobenzen la 210—215°C la 2-metilimidazo-(4,5-*b*)-fenazină, urmată de alchilare succesivă la dimetilsulfat şi iodură de etil, se obţine iodura de 1,2-dimetil-3-etilimidazo-(4,5-*b*)-fenazină, materie primă pentru o serie de

coloranţi conţinînd radicali benztiazolici, chinolinici, benzoxazolici etc. divers substituiţi. Se descrie sinteza acestor coloranţi şi spectrele lor de absorbţie în alcool în soluţie acidă.

Rozum, S. şi Gladkaia, V. A., Ukr. Him. J., **32**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 200—1 205.

COLORANŢI

Coloranţi tetraciclotrimetinici. Derivaţi ciclobutenici din seria pirolului. 1,2-Dihidroxiciclobutendiona, obţinută prin saponificarea derivaţilor de ciclobutenă, este un acid bibazic tare, denumit acidul cvadratic.

Condensarea derivaţilor pirolului cu acidul cvadratic duce la coloranţi tetraciclotrimetinici, care posedă o punte formată din anionul ciclobutendionat, între două cicluri pirolice. În afară de aceşti coloranţi se pot obţine şi derivaţi de tripirilciclobutenă incolori şi 1,2-dipiril-3,4-ciclobutendionă galbeni. Acidul cvadratic reacţionează cu indoli şi diferiţi fenoli obţinîndu-se coloranţii corespunzători. Din acidul cvadratic s-a preparat un compus foarte reactiv, şi anume 1,2-diacetoxi-3,4-ciclobutendiona. S-au determinat spectrele IR ale compuşilor sintetizaţi.

Treibs, A. şi Jacob, K., Ann. Chim., **699**, 1966, p. 153—167.

Vopsirea alcoolului polivinilic cu coloranţi substantivi. Pe cale spectrofotometrică a fost determinată compoziţia compuşilor complecşi rezultaţi din alcoolul polivinilic cu coloranţi substantivi. De asemenea au fost calculate constantele de formare şi de instabilitate pentru compuşii complecşi obţinuţi cu coloranţii roşu şi bordo direct. Pentru aceşti doi coloranţi au fost calculate valorile afinităţii termodinamice faţă de macromoleculele de alcool polivinilic. Încercările au dus la ipoteza că la formarea complexului cu alcool polivinilic participă nu molecule separate, ci agregate de molecule de colorant a căror mărime depinde de condiţiile de vopsire a polimerului. Încercările prezintă interes pentru vopsirea alcoolului polivinilic cu coloranţi direcţi.

Nepomneaşcii, V. E., Ersov, A. P. şi Harharov, A. A., Him. Volokna, nr. 6, 1966, p. 33—36.

MEDICAMENTE

Derivaţi de benzo- şi indolochinolizine IV. Sinteza unor hexahidro-2H-benzo [a]chinolizine şi octahidroindolo [2,3-a] chinolizine substituite în poziţiile 1 sau 3. În vederea obţinerii de noi compuşi cu activitate analgezică, adrenolitică şi psihotropă, au fost sintetizaţi diferiţi derivaţi chinolizinici. Astfel, se descrie prepararea unor derivaţi de 1, 3, 4, 6, 7, 11 b-hexahidro-9,10-dimetoxi-2H-benzo[a]chinolizină şi 1, 2, 3, 4, 6, 7, 12, 12 b-octahidroindolo [1, 2, 3-a]-chinolizină, substituiţi cu două grupe alchilice, fie în poziţia1, fie în poziţia 3. Fiecare din cele două tipuri de compuşi s-au sintetizat prin două metode diferite, izolîndu-se şi o serie de intermediari.

Gootjes, J. şi Nauta, W. Th., Rec. Trav. Chim., **85**, nr. 9/10 sept. — oct. 1966, p. 966—972.

O nouă sinteză a monosulfonilureelor. Monosulfonilureele folosite ca antidiabetice perorale se pot obţine printr-o nouă metodă de sinteză prin carbonatarea sub presiune a unei sulfamide şi a unei amine în prezenţa carbonatului de potasiu la 60—70 atm, cu randament maxim de 66%. După reacţia de carbonatare, masa de reacţie extrasă cu xilen este suspendată în apă. Sulfamida nereacţionată, insolubilă, se îndepărtează prin filtrare. Prin acidulare cu acid clorhidric, la *p*H 0,5, se precipită monosulfonilureea. Aminele secundare *R*-sulfamidele *N*-substituite de tipul RSO_2NHR_1 nu reacţionează.

Franko—Filipasic, B. R. şi Patarcity, R., Chem. Ind. (London), nr. 1, ian. 1967, p. 35.

Un nou agent antidiabetic oral cu activitate foarte ridicată. În cadrul unei serii vaste de cercetări a fost găsit un derivat al benzamido-alchil-benzensulfonil-ureei, care, chiar în doze mai mici de 0,1 mg /kg, manifestă activitate hipoglicemică. Acest derivat, *N*-[4- (β- < 2-metoxi-5-clorbenzamido > -etil)-benzensulfonil]-N'-ciclohexil-uree, se poate obţine după metodele cunoscute pentru prepararea benzensulfonilureelor, de exemplu prin reacţia dintre 4-(β-< 2-metoxi-5-clor-benzamido > -etil)-benzensulfamidă cu izocianat de ciclohexenil.

Cercetările farmacologice şi toxicologice au arătat că produsul prezintă un index terapeutic mult mai favorabil decît sulfonilureele cunoscute.

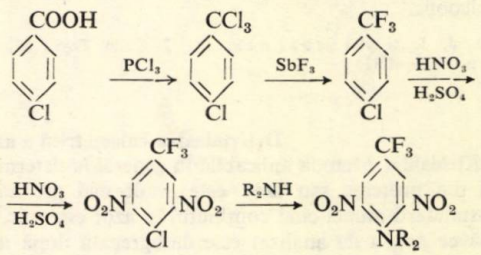
Aumüller, W., Bänder, A., Heerdt, E., Muth, K., Pfaff, W., Schmidt, F. H., Weber, H. şi Weyer, R., Arzneimittel — Forsch., **16**, nr. 12, dec. 1966, p. 1 640—1 641.

Chimioterapia schistosomiazelor. VIII. 2-Carboxi-şi 2-carbamoil-4-aminofenileteri

Collins, R. F. şi Davis, M., J. Chem. Soc., C, nr. 23, dec. 1966, p. 2 196—2 200.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Prepararea şi stabilitatea ierbicidului trifluoralin marcat (^{14}C) şi a compuşilor derivaţi. Ierbicidul trifluoralin, *N*,*N*-dipropil-2,6-dinitro-4-trifluormetil-anilină, se obţine prin sinteză în cinci trepte pornind de la acidul 4-clorbenzoic marcat. Reacţiile principale sînt:



Produsul este folosit ca ierbicid în situaţii neprevăzute şi la studii privind metabolismul, transportul şi stabilitatea lui în sol. S-au sintetizat şi alte produse înrudite cu acesta, ca: *N*-butil-*N*-etil-2,6-dinitro-4-trifluormetilanilina, *N*-metil^{14}C, *N*-etil^{14}C, *N*-propil-1-^{14}C şi *N*-butil-1-^{14}C.

Marshall, F. J., Mc Mahon, R. E. şi Jones, R. G., J. Agr. Food. Chem. **14**, nr. 5, sept.-dec. 1966, p. 498—500.

Stereochimia celui mai activ racemat al Norbormidei. Un toxicant selectiv pentru şoareci. Se discută în detaliu stereochimia celui mai activ dintre cei opt racemaţi posibili ai toxicantului selectiv pentru şoareci norbormida [5-(α-hidroxi-α-2-piridil-benzil)-7-(α-2-piridilbenziliden)-5-norbornen-2,3-dicarboximida ($C_{33}H_{25}N_3O_3$)]. Determinările roentgenografice se fac sub formă de monocristal al *p*-brombenzil-derivatului.

Abrahamsson, S. şi Nilsson, B., J. Org. Chem., **31**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 3 631—3 634.

CHIMIE ANALITICĂ

O nouă metodă pentru determinarea spectrofotometrică a ultramicrocantităţilor de cupru. La reacţia între fenol şi cloramină *T*, în prezenţa cuprului, în soluţie apoasă la *p*H = 11,5—11,6 se formează o coloraţie galbenă, utilizată pentru determinarea fotometrică a cuprului. Absorbtivitatea molară este $2{,}32 \cdot 10^6$ la 410 mμ. Cantitatea maximă de fier admisă este 2 μg; mici cantităţi de aluminiu, wolfram, molibden, seleniu, teluriu şi germaniu nu interferă, limitele admise fiind 3—30 mg. Metoda a fost folosită la determinarea cuprului în siliciu de înaltă puritate.

Kakita, Y., Namiki, M. şi Goto, H., Talanta, **13**, nr. 11 noiemb. 1966, p. 1 561—1 566.

Determinarea trifluorurii de bor, a tetraclorurii de titan şi a tetraclorurii de staniu din complecşii lor prin titrare în soluţie neapoasă. În cazul reacţiilor catalizate cu acizi Lewis prezintă importanţă lămurirea structurii combinaţiilor complexe formate din materiile prime, respectiv din produse de reacţie, şi acizii Lewis folosiţi drept catalizatori. Pentru aceasta trebuie cunoscută compoziţia complecşilor.

A fost elaborată o metodă pentru determinarea complecşilor formaţi din trifluorură de bor, tetraclorură de titan şi tetraclorură de staniu cu baze Lewis care conţin oxigen. Pentru aceasta, proba de complex, dizolvată într-un dizolvant organic, este tratată cu un exces de soluţie de piridină, excesul de soluţie

de piridină fiind retitrat cu o soluție de acid percloric. La analiza complecșilor de trifluorură de bor și tetraclorură de staniu, titrarea se face cu indicatori vizuali; la complecși cu tetraclorură de titan este preferabil ca titrarea să se efectueze conductometric.

Csürös, Z., Deák, G., Fenichel, L., Török, L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 50, 1966, p. 63—76.

Dozarea colorimetrică a bioxidului de siliciu sub forma unui complex β-silicomolibdic. Se precizează condițiile optime pentru dozarea bioxidului de siliciu în silicați de potasiu, în vederea determinării naturii acestora. Dozarea sub formă de complex β-silicomolibdic se efectuează în condiții bune de stabilitate și reproductibilitate în mediu de etanol 20%. Încălzind timp de 30 de min. la 50°C complexul în soluție și efectuînd determinările la 4 100 Å, se obține complexul β-silicomolibdic. Transformarea complexului din forma β în forma α s-a studiat prin încălzirea pe baie de apă timp de 2 ore.

Cele două forme sînt stabile în condițiile precizate, în mediu alcoolic.

Guignard, J. și Hazebrouck, G., J. Chim. Phys., 63, nr. 10, oct. 1966, p. 1 351—1 355.

Determinarea culometrică a azotului amidic «Kjeldahl». Metoda aplicabilă în general la determinarea azotului din proteine sau uree este mult mai precisă decît metoda-standard atunci cînd conținutul în azot este mic.

După ce proba de analizat este dezagregată după metoda obișnuită, ea este adusă la $pH = 8{,}6 \pm 0{,}05$, cu o soluție de hidroxid de potasiu. O probă alicotă, care să nu conțină mai mult de 0,05 g azot, se titrează apoi culometric, cu un generator de curent de 19,30 mA. Ca sursă de brom, pentru a forma ionul hipobromit, se utilizează o soluție de bromură de potasiu 5 m.

Titrarea se poate realiza automat, ceea ce permite efectuarea simultană a mai multor probe.

Christian, G. A. și Jung, P. D., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 49, nr. 4, aug. 1966, p. 865—870.

Metodă automată de determinare a azotului total «azot-amoniacal + azot-azotat» în îngrășăminte minerale. La aprecierea și controlul substanțelor nutritive din îngrășămintele minerale cu azot, se ține seamă în general, de azotul total (azotul amoniacal împreună cu azotul din azotat). Se descrie o metodă pentru determinarea directă a azotului total (azot amoniacal + azot din azotat) în îngrășămintele minerale cu ajutorul unui analizor automat. În sistemul de analiză continuă mai întîi se reduce cantitativ cu o soluție de sulfat de vanadiu bivalent, azotul din azotat la azot amoniacal, după care cantitatea totală de ioni de amoniu se dozează fotometric sub forma complexului indofenolic albastru, fără separarea agentului de reducere.

Niedermaier, T., Z. Anal. Chem., 223, nr. 5, 1966, p. 336—343.

Determinarea prin cromatografie de gaze a dinitroierbicidelor. Întrucît determinarea prin cromatografie de gaze a ierbicidelor dinitrofenolice întîmpină greutăți, pentru înlăturarea acestora produsele de analizat se transformă mai întîi, cu ajutorul diazometanului, în eterii metilici respectivi care apoi se introduc în coloană. Aceasta are dimensiunile de 4 × 4 mm, este umplută cu Anakum ABS de 16—20 mm și lucrează la 150—200°C. Ca celulă captoare de electroni se folosește o sursă de radiu sau tritiu. Compușii studiați au fost 2,4-dinitrofenoli cu diferiți radicali substituiți în șase poziții.

Metoda permite determinarea cantitativă a 1 p.p.m. și chiar mai puțin.

Boggs, H. M., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 49, nr. 4, aug. 1966, p. 772—773.

Un aparat pentru determinarea continuă a bioxidului de carbon în apă de puritate avansată. Este descris un aparat pentru determinarea continuă a bioxidului de carbon în apă de puritate avansată. Aparatul constă, în esență, dintr-un dispozitiv pentru transferarea bioxidului de carbon din apă, într-un curent de gaze, care este apoi trecut printr-o suspensie apoasă de carbonat de calciu. Înregistrarea continuă a *p*H-ului acestei suspensii, proporțional cu concentrația bioxidului de carbon în curentul de gaze, permite determinarea concentrației sale în apa inițială.

Precizia determinărilor la cantități de 20—60 μg/l are o abatere standard de circa 4 μg/l.

Wall, K., Analyst, 91, (1089), dec. 1966, p. 795—801.

Măsurarea punctului de rouă; o analiză a metodelor și instrumentației. Este prezentat principiul de bază al diferitelor tipuri de aparate pentru determinarea punctului de rouă, precum și datele comparative ale domeniului de lucru, ale timpului de răspuns, ale preciziei și ale prețului. În mod deosebit se analizează măsurarea punctelor de rouă mai coborîte decît −35°C, ajungîndu-se la concluzia că nici unul dintre aparatele comerciale existente nu dă completă satisfacție.

Smith, C. și Free, D., Chem. Eng., 202, oct. 1966, p. 236—243.

Electroforeze pe hîrtii schimbătoare de ioni. I. Hîrtii fosforice și carboxilice

Selegny, E. și Fenyo, J. C., Bull. Soc. Chim. France, nr. 11, noiemb. 1966, p. 3 439—3 444.

Determinarea voltametrică a iodului și bromului cu ajutorul electrodului pirolitic rotativ de grafit. S-a pus la punct o metodă voltametrică pentru determinarea iodului și bromului prin oxidare pe un electrod pirolitic rotativ de grafit. Drept soluție de fond s-a folosit K_2SO_4 0,5 m — H_2SO_4 0,5 m. Metoda permite determinarea unor concentrații scăzute de iod (pînă la 0,01 mM iod) în prezența unor cantități mari de brom și de clor și a unor cantități mici de brom (pînă la 0,1 mM brom) în prezența excesului de clor. Eroarea metodei nu depășește ± 5%.

Dryhurst, G. și Elving, P. J., J. Electroanal. Chem. 12, nr. 5/6, noiemb.—dec. 1966, p. 416—421.

Determinarea componentelor principale în semiconductoare pe bază de indiu cu arsen și fosfor. A fost pusă la punct o metodă de analiză a aliajelor InP, InAs, InP-InAs în vederea determinării indiului, arsenului și a fosforului fără o separare prealabilă. Probele se solubilizează în acid azotic. Pentru determinarea indiului se folosește titrarea complexometrică directă cu trilon B utilizînd drept indicatori oranj de xilenol, în prezență de citrat de amoniu, care are rol de tampon. Din aceeași soluție se determină apoi fosforul, gravimetric cu amestec magnezial. Arsenul se determină volumetric tot în soluția rămasă după titrarea indiului, după adăugare de iodură de potasiu, prin titrare cu o soluție de tiosulfat de sodiu în prezență de amidon.

Lealikov, I. S. și Kolcina, K. E., Zavodsk. Lab., 32, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 319—1 320.

Metodă cronofotometrică de determinare a ionului sulfat în bicromatul de sodiu și anhidrida cromică. S-a cercetat influența conținutului de crom hexavalent asupra variației logaritmice a timpului necesar pentru atingerea unei densități optice în soluție de 0,1 în funcție de concentrația ionilor sulfat. A fost pusă la punct o metodă cronofotometrică pentru determinarea ionului sulfat în anhidrida cromică tehnică și în bicromatul de sodiu. Durata unei determinări este de 30—40 min., iar precizia metodei este satisfăcătoare.

Moșkina, A. A., Ponomareva, L. K. și Kozlova, I. G., Zavodsk. Lab., 32, nr. 11, noemb. 1966, p. 1 329—1 331.

Informaţii economice

La Sterlitamak, între Kuibîşev şi Magnitogorsk, la vest de Ural, se construieşte un combinat chimic; una dintre unităţile sale va funcţiona cu utilaj francez. Această unitate va produce glicerină de sinteză şi diverse produse intermediare (20 000 t/an). Produse analoge se fabrică şi în prezent în U.R.S.S. după procedee asemănătoare procedeelor Shell. Punerea în funcţiune a instalaţiei necesită 3 ani.

★

În Statele Unite s-a pus la punct un procedeu care permite utilizarea deşeurilor care rezultă de la îmbogăţirea uraniului, drept catalizator în fabricarea monomerilor produse de bază, care intră în compoziţia materialelor plastice (acrilonitril şi metacrilonitril).

★

Italia va furniza Indiei două uzine pentru producţia a cîte 600 t/zi amoniac şi 1 000 t/zi uree. Costul utilajului şi al aparaturii va fi de 20 mil. lire. Colaborarea între tehnicienii italieni şi indieni se va face pentru ambele uzine, dintre care una va fi situată în Bengalul occidental, iar a doua în Kerala.

★

La Kedzyeryn, R. P. Polonă, s-au efectuat încercări la o instalaţie de azot, care au demonstrat că şlamul de var care rămîne după prelucrarea cianamidei de calciu conţine suficient azot pentru a justifica uscarea acestuia în scopul folosirii lui ca îngrăşământ.

★

Două mari uzine pentru producţia amoniacului destinat exportului vor fi construite în Venezuela. Se vor produce 2 400 t/zi amoniac şi se vor utiliza gaze (neutilizate în prezent) din zona lacului Maracaibo. Proiectele sînt în curs de realizare. Prima uzină va avea o capacitate de 900 t/zi şi va fi utilizată pentru alimentarea unei uzine de uree cu o producţie de 1 500 t/zi. Aceasta va costa 60 mil. dolari.
De asemenea, în preajma primei uzine va fi construită o a doua uzină de producere a amoniacului, destinată exclusiv exportului cu vase transportoare. Uzina de amoniac cu o capacitate de 1 500 t/zi va costa aproximativ 80 mil. dolari, incluse fiind şi costurile instalaţiei de recuperare a gazului din Maracaibo.
Pentru producţia prevăzută (2 400 t/zi) va fi necesar să se utilizeze 145 mil. m³ de gaze, adică 10% din gazele din Maracaibo.

★

La 29 octombrie 1966 s-a semnat un protocol de cooperare tehnică şi economică între R.D.G. şi Egipt care prevede mărirea exportului de ţiţei în R.D.G., care, la rîndul său, va asigura Egiptului ajutor tehnic în domeniul explorărilor geologice şi al fabricării lubrifianţilor.

★

În Statele Unite se construieşte o uzină producătoare de stiren, cu o capacitate de producţie de 250 000 t/an la Carville (Louisiana). Încheierea lucrărilor de montaj este prevăzută pentru primele luni ale anului 1968.

★

În cursul primelor 9 luni ale anului 1966, producţia industriei chimice a U.R.S.S. a crescut cu 12% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1965. După cum reiese din statistici, cea mai mare creştere a fost înregistrată la următoarele produse: detergenţi 21% (la 128 000 t), materiale plastice 17% (la 703 000 t), fibre chimice 13% (la 337 000 t) şi îngrăşăminte 15% (la 25,9 mil. t), în timp ce producţia de săpun a scăzut cu 11% (la 1 197 000 t).

★

La începutul lunii ianuarie 1967 a intrat în funcţiune la uzina chimică Idol din Novisad Voivodina o instalaţie pentru producerea formaldehidei, care va avea o capacitate de 10 000 t/an.
Pentru construirea instalaţiei s-au prevăzut investiţii în valoare de 8 mil. dinari noi. Din producţia anuală de formaldehidă, jumătate va fi consumată de însăşi uzina Idol pentru fabricarea cleiurilor pe bază de răşini ureoformaldehidice, în timp ce restul de 5 000 t sînt disponibile pentru export. Pînă în prezent, R. S. F. Iugoslavia a trebuit să importe formaldehida din R. S. Cehoslovacă şi R. P. Polonă.

★

La Ismailia (Canalul Suez) se construieşte o fabrică de coloranţi textili şi vopsele anitcorosive Instalaţia pentru coloranţii textili, cu o capacitate de 3 000 t/an, este în curs de montare, utilajul fiind livrat de R. P. Polonă. Contractele de livrare între R.A.U. şi R. P. Polonă au fost încheiate încă din anul 1961. Intrarea în funcţiune se prevede în cursul acestui an.
În ceea ce priveşte instalaţia de vopsel anticorosive, utilajul va fi livrat de Italia şi montarea va fi încheiată în 1969—1970; se prevede ca intrarea în funcţiune să aibă loc în cursul anului 1970—1971.

★

La uzinele chimice din Ostrava (Moravia) a intrat în funcţiune o nouă fabrică de acid sulfuric. Sulful utilizat se importă din R. P. Polonă. Instalaţia este automatizată.

★

La Tarsus în Turcia a intrat în funcţiune o uzină care produce coloranţi de sulf şi coloranţi azoici pentru industria textilă.
Se proiectează o mărire a capacităţii instalaţiei.
În octombrie 1966 a intrat în funcţiune o uzină de îngrăşăminte în Western Kingston, Jamaica. Uzina va produce îngrăşăminte complexe pentru a satisface necesităţile curente ale ţării. Capacitatea globală a uzinei este de 50 000 t/an.

★

În R.D.G. se construieşte o nouă unitate pentru producerea superfosfaţilor, destinată dublării producţiei acestora pînă în anul 1968. În prezent se produce 30% din totalul producţiei de superfosfaţi din R.D.G. De asemenea se fabrică şi 40% din producţia totală de acid sulfuric, adică 200 000 t/an, din care numai în uzinele diviziei Salzwedel se produc mai mult de 100 t/zi.

★

În R. P. Polonă s-a pus la punct un procedeu de obţinere a oxidului de aluminiu din sterilul rezultat în exploatările de cărbune brun, deoarece nu se dispune de bauxită pentru obţinerea aluminiului. Acest steril, care stă la dispoziţie în cantităţi nelimitate, este prelucrat într-o instalaţie special amenajată, într-o fabrică de ciment. În anul 1964 producerea unei tone de Al_2O_3 a costat 11 274 zloţi (s-au produs 2 511 t). În prezent la producţia de 4 000 t anual nu revin decît 7 000 zloţi/t. S-a planificat obţinerea a 90 000 t Al_2O_3/an, costul fiind 4 000 zloţi/t.

★

Folosirea recipientelor de cauciuc pentru depozitarea îngrăşămintelor a început în S.U.A. în 1966, cînd s-au depozitat în astfel de rezervoare peste 2 000 m³ îngrăşăminte lichide.
Primul recipient de cauciuc denumit rezervorul « pernă » a eliberat cinci cisterne de cîte 37,85 m³ fiecare, avînd o capacitate de circa 200 m³.

★

În 1965, Olanda a exportat aproape 60% din producţia industriei de medicamente. În cursul primului semestru al anului 1966 vînzările au crescut cu 20% în comparaţie cu aceeaşi perioadă a anului 1965, trecîndu-se de la 115,9 mil. florini la 138 mil. florini.
În timpul aceleiaşi perioade importul Olandei (produse farmaceutice a crescut cu peste 30%, atingînd 84,1 mil. florini, faţă de 62,8 mil. florini.

□ □ □ □ □ □

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

La fabrica de antibiotice Iaşi se efectuează importante cercetări biologice şi tehnologice pentru obţinerea unei înalte calităţi şi productivităţi în biosinteza microorganismelor care produc antibiotice. Ca urmare, s-a introdus în fabricaţie tulpina de penicilină G, obţinută prin selecţia artificială, care a permis sporirea activităţii pe şarjă cu 13% realizînd economii de circa 2 mil. lei anual. La fabricaţia streptomicinei, prin îmbunătăţirea reţetei de fermentaţie, s-a obţinut un spor de 18% în activitate, ceea ce reprezintă peste un milion lei economii anuale. De asemenea, prin aplicarea unor noi soluţii tehnice, s-a redus peste normele în vigoare gradul de umiditate a tetraciclinei şi s-a ridicat calitatea eritromicinei şi a vitaminei B_{12}.

Ca urmare a activităţii de cercetare, în laboratoarele fabricii s-a perfecţionat procesul tehnologic de obţinere a acidului aminopenicilanic, cu care se pot realiza diferite peniciline active asupra germenilor rezistenţi la penicilinele uzuale.

În colaborare cu Institutul de cercetări farmaceutice filiala din Cluj, cercetătorii Fabricii de antibiotice elaborează documentaţia completă a proceselor tehnologice pentru introducerea în producţie a penicilinelor de semisinteză, care pînă în anul 1970 vor aduce un beneficiu de peste 16l milei.

În cadrul activităţii de cercetare tehnică şi ştiinţifică, în fabrică se află în curs: îmbunătăţirea unor procese tehnologice în scopul reducerii preţului de cost cu 10%, elaborarea tehnologiei de fabricaţie pentru noi sortimente. Astfel, se studiază obţinerea grizeofulvinei, pregătirea de materiale de însămînţare de Beauvéria Cassiana pentru combaterea dăunătorilor în agricultură.

Prin selecţie artificială la penicilină, s-a obţinut un mutant înalt productiv; s-a emis o reţetă nouă de biosinteză la aureociclină, după care s-a introdus în producţie o tulpină mai productivă. În viitor, cercetătorii se vor ocupa de găsirea unor soluţii mai rentabile la producătorii de streptomicină, eritromicină etc., prin folosirea razelor ultraviolete, a radiaţiilor gama şi a izotopilor de sulf.

Cărți noi

Rezonanța paramagnetică electronică. Aplicații în chimie și biologie. Conducător științific Claude Nicolau. Editura tehnică, 1966, 401 p.

Apariția lucrării cu titlul menționat mai sus este binevenită ținînd seama de faptul că dezvoltarea și aplicarea cu succese remarcabile a metodei de analiză spectrală R.P.E. în diferite domenii de cercetare, impune informarea și însușirea acestei tehnici experimentale de un număr din ce în ce mai mare de cercetători.

Editarea lucrării « Rezonanța paramagnetică electronică — Aplicații în chimie și biologie» reprezintă din acest punct de vedere un real ajutor în informarea și documentarea eficientă. Elaborată de un colectiv format din specialiști în fizică, electronică, chimie teoretică, experimentală și biologie moleculară, lucrarea este împărțită în șapte capitole, reușind astfel să cuprindă un domeniu vast de aplicație al metodei R.P.E.

În partea introductivă sînt expuse succint și sistematizat bazele teoretice și experimentale ale metodei de spectroscopie R.P.E. și aplicațiile ei la studiul cristalelor ionice (P. Drăghicescu și I. Pascaru). În capitolele următoare sînt expuse bazele experimentale și rezultatele teoretice obținute pînă în prezent în studiul soluțiilor de electroliți (O. Constantinescu și M. Constantinescu), în studiul radicalilor liberi (Z. Simon), în cataliza eterogenă (Cl. Nicolau), în studierea substanțelor anorganice iradiate (O. Constantinescu și M. Constantinescu), în cercetările întreprinse în biologie și biochimie (Cl. Nicolau).

Din lectura lucrării se remarcă expunerea clară și concisă a aspectelor cantitative ale problemelor, stăruindu-se asupra sensului fizic al mărimilor și relațiilor matematice. Trebuie semnalate totodată contribuțiile originale ale autorilor referitoare la partea de construcție de spectrografe ce sînt incluse în lucrare și menționate cele mai recente cercetări de spectroscopie R.P.E. efectuate pe plan mondial, referitoare la studiul combinațiilor element-organice complexe utilizate drept catalizatori de polimerizare stereospecifică.

Cartea cuprinde numeroase exemple experimentale, insistîndu-se asupra interpretării structurilor hiperfine ale spectrelor de R.P.E. și legat de aceasta, asupra valorificării rezultatelor experimentale pe linia lămuririi structurilor formațiunilor paramagnetice studiate.

Un tablou complet și original redă rezultatele experimentale referitoare la acest domeniu.

Nivelul de tratare al problemelor este interesant și accesibil cercetătorilor familiarizați cu principiile de bază ale chimiei teoretice.

Documentarea competentă concretizată în foarte multe indicații bibliografice, contribuie la valoarea lucrării și face din aceasta un material de bază pentru acei care urmăresc o documentare cu aprofundări ulterioare.

Stilul de expunere este unitar.

Pentru domeniul spectroscopiei de R.P.E. în plină evoluție în țara noastră, lucrarea « Rezonanța paramagnetică electronică — Aplicații în chimie și biologie» reprezintă pentru cercetătorii interesați o sursă de documentare utilă.

W. UPHOFF, **Chemisch-technisches Praktikum** (Manual de practică tehnică chimică). Editura Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1966, XI + 150 p. cu 36 fig, format 210 × 145 mm.

După cum arată și numele, cartea cuprinde o descriere a celor mai importante cercetări de tehnică chimică. Deși concepută pentru cei care urmează școli de ingineri sau alte școli tehnice similare, ea vine și în ajutorul celor din producție cînd sînt puși în situația să cerceteze și să analizeze diferite produse uzuale. Desigur că înțelegerea ei presupune cunoștințe fundamentale de chimie și tehnologie chimică, la un nivel mediu.

Lucrarea este împărțită în patru capitole mari. Primul se referă la principalele metodici de lucru în laboratorul chimic: cîntărire, preparare de soluții, precipitare, decantare, filtrare, evaporare etc. Al doilea capitol se ocupă cu cercetarea apei și a soluțiilor apoase, atît în ceea ce privește analiza calitativă cît și determinarea durității, alcalinității, oxigenului, sulfaților, clorurilor, a conductibilității electrice, radioactivității etc. Cercetarea metalelor (aliaje feroase și neferoase) cu ajutorul unor metode moderne de analiză formează conținutul capitolului al treilea; cercetarea unor produse organice (uleiuri, combustibili, materiale plastice) constituie un capitol aparte.

Diferitele probleme sînt tratate în mod unitar și deci oarecum independent de restul materialului din carte. Pentru a da celor interesați o privire generală asupra metodelor de cercetare chimică și a le deschide un orizont pentru înțelegerea aplicării în practică a proceselor chimice, de cele mai multe ori, după indicarea temei, sînt menționate condițiile pe care trebuie să le îndeplinească produsul pentru folosirea lui în practică. După aceea urmează prezentarea principiului metodei, operațiunii și reacțiilor necesare, descrierea modului de lucru, evaluarea rezultatelor și un exemplu de calcul discutat.

Prin urmare, autorul a reușit să cuprindă într-un număr redus de pagini, un material bine ales, redactat într-o formă plăcută, care poate fi înțeles ușor și de cei fără deosebită pregătire de specialitate.

DOCHIA, M. și DIRADURIAN, A: **Tehnologia compușilor sulfului și a îngrășămintelor fosfatice.** Editura didactică și pedagogică, București, 1966, 373, p. 130 fig., 16 tabele, format 240 × 170 mm.

Destinată cadrelor cu pregătire medie din industria acidului sulfuric și a derivatelor sale, precum și celor din industria îngrășămintelor fosfatice, cartea urmărește să cuprindă toate aspectele tehnologiilor respective. Nu numai faptul că diversele faze tehnologice sînt bine analizate, dar și accentul pus pe cele mai noi realizări în aceste industrii constituie calități incontestabile ale cărții. S-a urmărit să se prezinte în mod deosebit instalațiile cele mai moderne din țara noastră, care, pe lîngă tehnicitatea ridicată, au atins performanțe foarte bune. Aceste trăsături ale lucrării o fac deosebit de utilă și pentru punerea la curent a oricărui tehnician cu noutățile în aceste tehnologii.

Fiecare fază din fabricația acidului sulfuric începînd cu pregătirea materiei prime și terminînd cu transportul și depozitarea acidului este dezvoltată într-un capitol separat. La începutul capitolului sînt studiate bazele fizico-chimice ale procesului respectiv. Fără pretenția de a epuiza bogatul material teoretic consacrat prăjirii oxidante, oxidării catalitice, procesului de absorbție etc. (specifice fabricației acidului sulfuric) sînt date elemente esențiale pentru cunoașterea acestora. În continuare sînt descrise instalațiile în care se realizează respectiva fază. După o prezentare generală a procedeelor de realizare industrială se acordă o atenție specială instalațiilor din fabricile de acid sulfuric din țară. Descrierea amănunțită a acestor instalații servește bine pentru cunoașterea modului lor de funcționare. În arătarea parametrilor tehnologici principali se dau indicații precise asupra regimului de funcționare optimă, prescripții pentru punerea în funcțiune, modul de intervenție în cazul unor deranjamente etc.

Nu au fost omise problemele de coroziune referitoare la materialele de construcție a aparaturii și nici cele de protecția muncii. Deoarece într-o uzină modernă de acid sulfuric problemele de recuperare a căldurii și de valorificare a cenușilor sînt de importanță hotărîtoare asupra prețului de cost, au fost abordate și acestea. Descrierea instalațiilor de automatizare este însoțită de numeroase scheme.

În cadrul tehnologiei îngrășămintelor fosfatice, care ocupă o pătrime din carte, sînt descrise procesele principale ce au loc, modul de realizare, aparatura și unele probleme din domeniul automatizării fabricării acestora. Dacă fabricarea acidului fosforic este expusă mai dezvoltat arătîndu-se cele mai noi tipuri de utilaje folosite în acest scop, alte tehnologii sînt descrise mai succint, iar la fabricarea superfosfatului nici nu se arată modul de captare a gazelor cu fluor și valorificarea acestora. Îngrășămintele complexe sînt descrise mai pe larg, subliniindu-se parametrii tehnologici principali, încercările de control etc. și unele date utile în practică.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice — telefon 22.22.20/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamente individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

Noutăți tehnico științifice

Adaosul unor substanțe reducătoare ca inhibitori de coroziune la concentrarea soluțiilor de sodă caustică constituie obiectul unui brevet olandez recent. Ca inhibitor se folosește acidul formic sau oxalic în proporție de 0,005—0,05% din cantitatea de soluție supusă evaporării. Prezența acestor substanțe anulează efectul oxidant corosiv al impurităților existente în soluția supusă evaporării.

Eliminarea oxizilor de azot reziduali prin absorbție se realizează conform unui nou procedeu prin trecerea gazelor reziduale conținînd oxizi de azot peste un catalizator alcătuit din alumină sau silicagel impregnat cu una sau mai multe din următoarele săruri: sulfat feros, sulfat de paladiu, clorat de potasiu, hipoclorit de sodiu, molibdat de sodiu, fosfat disodic, arseniat de sodiu, iodură de potasiu și clorură cuproasă.

Recuperarea fluorului din gazele reziduale provenite din industria îngrășămintelor fosfatice se face în condiții optime prin reglarea proporției dintre cantitatea de fluor și conținutul în silice, astfel ca raportul molar dintre acidul fluorhidric și tetrafluorura de siliciu să fie de 5:1. După eliminarea impurităților mecanice din aceste gaze, gazele sînt spălate cu apă într-un scruber. Folosind în mod rațional căldura sensibilă a gazelor se poate obține o soluție concentrată de acid fluorhidric. Rezultatele cele mai bune se obțin cînd temperatura gazelor reziduale este reglată la 149°C, conținutul total de fluor peste 0,05% vol. și umiditatea gazelor între 20 și 30% vol. Temperatura gazelor și conținutul în fluor al acestora se reglează prin introducerea unor gaze de ardere, iar umiditatea gazelor se reglează prin adaos de vapori. Prin spălarea cu apă a unor asemenea gaze, într-un turn de absorbție, din acestea se elimină pe la partea superioară un gaz lipsit de fluor și de silice, iar pe la mijlocul turnului se evacuează o soluție concentrată de acid fluorhidric. La partea inferioară se colectează acidul fluosilicic.

Separarea acetilenei de celelalte hidrocarburi nesaturate și saturate rezultate prin cracare se poate realiza cu ajutorul unui dizolvant conform unui recent procedeu japonez, care constă din spălarea amestecului de gaze cu dizolvantul respectiv. Amestecul de gaze lipsit de acetilenă este spălat din nou cu același dizolvant la presiuni de 3—4 ori mai mari sau la temperaturi cu 15—50°C mai reduse decît în cazul absorbției acetilenei. În aceste condiții are loc absorbția etilenei cu același dizolvant care la încălzire duce la separarea etilenei și recuperarea dizolvantului. Temperatura și presiunea la care etilena se separă din soluție corespund cu cele la care decurge absorbția acetilenei. Ca urmare, cu ajutorul aceluiași dizolvant se pot separa în condiții diferite cele două hidrocarburi valoroase rezultate prin cracare, și anume: acetilena și etilena.

Noi tipuri de elastomeri de sinteză cu proprietăți intermediare între elastomerii poliuretanici și cauciucurile sintetice de uz general au fost realizate anul trecut în S.U.A. pornind de la dioli alcătuiți din molecule de butadienă conținînd grupe oxidrilice. Aceste produse se prezintă sub formă lichidă și pot fi prelucrate în același mod ca și cauciucurile de uz general, în sensul că li se pot adăuga ulei și negru de fum și pot fi covulcanizate împreună cu alte cauciucuri. Noii elastomeri pot fi prelucrați prin turnare în forme.
Cercetările efectuate au dus la elaborarea a patru produse diferite, și anume: doi homopolimeri cu greutate moleculară 2 500—2 800, respectiv 3 000—3 500, un copolimer cu 25% stiren și un copolimer cu 15% nitril acrilic. Microstructura acestor produse este analogă cauciucului nitrilic, cauciucului polibutadienic și cauciucului butadienstirenic, polimerizate în emulsie. Homopolimerii au în medie 2,2—2,6 grupe oxidrilice la fiecare moleculă, din care două grupe intervenind în reacția de polimerizare, excesul rămîne disponibil pentru reticulare. Dialcoolii folosiți la obținerea acestor elastomeri pot fi utilizați și la fabricarea de uretani, întrucît în prezență de catalizatori reacționează cu diizocianații.
Cu diaminele se obține o nouă categorie de elastomeri în care prezența unei legături de tip uree duce la creșterea rezistenței la abraziune și la tracțiune, precum și la îmbunătățirea stabilității la acțiunea apei.

Procedeul Catadiene de obținere a butadienei din butan a fost îmbunătățit în ultimul timp, în sensul reducerii consumului de butan prin înlocuirea catalizatorului de dehidrogenare folosit cu altul cu o activitate superioară. Noul procedeu prezintă două variante: una cu un grad de conversie mai ridicat, care necesită 1,55 t butan pe tona de butadienă, și una cu un grad de conversie mai coborît, care necesită 1,89 t butan pe tona de butadienă. Investiția specifică este mai mică în prima variantă, datorită reducerii instalației de recirculare a butanului nereacționat la dimensiuni mai mici, ca urmare a unui grad de conversie mai ridicat. În ambele variante butanul este introdus într-un strat de catalizator preîncălzit, care cedează acestuia căldura necesară dehidrogenării, temperatura lui scăzînd de la 620 la 560°C. În timpul dehidrogenării se formează circa 27 kg cocs pe tona de butan. După evacuarea gazelor cocsul este ars pentru regenerarea catalizatorului și pentru aducerea acestuia la temperatura de 620°C. Amestecul butan-butadienă rezultat din reactor este introdus într-o instalație de separare prin distilare, din care butanul nereacționat se reintroduce în circuit. Alegerea variantei celei mai avantajoase este determinată de prețul de achiziție al butanului, care pe plan internațional determină în prezent alegerea variantei cu grad de conversie ridicat.

Fabricarea acidului sulfuric din gaze reziduale conținînd sub 1% bioxid de sulf și pînă la 30% vapori de apă a fost recent pusă la punct în Franța, în vederea eliminării neajunsurilor provocate de evacuarea unor asemenea gaze în atmosferă. Procedeul permite obținerea unui acid de 92—94%, cu un randament de minimum 95% și cu un conținut de bioxid de sulf în gazele reziduale evacuate din instalație de sub 25 părți la milion. La Lacq s-a pus în funcțiune în cursul anului trecut o instalație menită să elimine infectarea atmosferei cu bioxid de sulf, a cărei capacitate de producție, în funcție de concentrația în bioxid de sulf a gazelor reziduale folosite ca materie primă, variază de la 65 000 la 140 000 t/an.

Perfecționările aduse în tehnica liofilizării permit extinderea largă a acestui procedeu în domenii în care consumul mare de energie electrică de pînă acum făcea prohibitivă aplicarea lui. Recent s-au realizat instalații care permit evacuarea unui metru cub de apă din soluții

cu un consum de circa 10 kWh. La un asemenea consum apar avantajoase o serie de concentrări, ca, de exemplu, concentrarea soluţiilor de glicerină diluate sau separarea acidului acetic şi a alcoolului metilic rezultat la fabricarea furfurolului, hidroliza deşeurilor agricole etc. De asemenea, o serie de operaţii de purificare cu dizolvanţi care duceau la pierderi de dizolvanţi prin procedeele uzuale pot apărea interesante din punct de vedere economic aplicînd liofilizarea.

Mărirea capacităţii de producţie a celulelor de electroliză pentru fabricarea aluminiului se poate realiza prin adaos de litiu în alumină. Ca urmare a cercetărilor efectuate în Italia şi în S.U.A., adaosul de 2—8% de litiu în masa de alumină topită măreşte conductivitatea băii, fapt care permite ridicarea intensităţii curentului şi, ca urmare, creşterea randamentului întregii instalaţii. Din experienţele făcute s-a ajuns la concluzia că prin adaos de litiu capacitatea de producţie a celulelor de electroliză a aluminiului poate spori cu 8%. Aplicarea practică a acestui procedeu frînată pînă în prezent de preţul relativ ridicat al litiului, datorită fabricării acestuia în instalaţii de capacităţi foarte mici, determină pe producătorii de litiu să realizeze instalaţii de capacităţi mari, care să ducă la un preţ de cost al litiului avantajos acestei importante aplicaţii.

Un procedeu continuu de fabricare a sorbitei prin hidrogenarea glucozei a fost recent pus la punct de Institutul de cercetări pentru presiuni înalte din Budapesta. Procedeul experimentat în fază-pilot timp de trei ani va fi aplicat pe scară industrială în două instalaţii cu capacităţi de 1 000 şi respectiv 3 000 t/an fiecare. Procedeul decurge în două faze, fapt care permite obţinerea cu randamente mai mari a unui produs de calitate superioară.

Izobutilendiureea s-a dovedit a fi un îngrăşămînt cu azot de calitate superioară, în special în agricultură. Experimentările făcute în Japonia cu acest îngrăşămînt cu un conţinut de azot de 32% permit să se întrevadă noi posibilităţi de valorificare a izobutiraldehidei rezultate din instalaţiile de oxosinteză ca un subprodus fără debuşeuri. Fabricarea acestui îngrăşămînt constă din condensarea izobutiraldehidei cu uree. Încercări de a fabrica îngrăşăminte cu azot prin condensarea ureei cu aldehide se fac şi în R.F. a Germaniei şi S.U.A.

Un procedeu original de separare a metalelor cu proprietăţi chimice foarte apropiate a fost pus la punct în cursul anului trecut. Acesta constă din absorbţia selectivă a fiecărui metal din soluţie pe cale microbiologică. Punerea la punct a acestui procedeu a fost posibilă în urma descoperirii faptului că anumite specii de microorganisme extrag selectiv unele metale, iar altele nu. Activitatea microbiologică este atît de selectivă încît se preconizează aplicarea acestui procedeu în chimia analitică la separarea de exemplu a hafniului de zirconiu.

Oxiclorurarea etilenei în fază lichidă în prezenţa clorurii de cupru prezintă, în comparaţie cu oxiclorurarea etilenei în fază de gaze, următoarele avantaje: posibilitatea utilizării unui amestec de clor — acid clorhidric, eliminarea supraîncălzirilor, randamente mai mari în dicloretan (peste 90% faţă de acid clorhidric şi de etilenă), condiţii de lucru mai blînde (180 °C la 15 at) şi o puritate mai ridicată a dicloretanului rezultat (conţinut în hexacloretan de sub 3 p.p.m.).

Un nou procedeu de piroliză care permite obţinerea unor gaze bogate în olefine a fost recent experimentat într-o instalaţie-pilot în Anglia. Acest procedeu constă în principal în răcirea bruscă a gazelor rezultate prin piroliză. Rezultatele bune obţinute permit trecerea la realizarea unei instalaţii industriale cu o capacitate de 250 000 t/an, care se preconizează a se construi în Belgia.

Transformarea energiei calorice în mişcare a fost realizată de profesorul Natta cu ajutorul fibrelor de trans-1,4-polibutadienă. Încă din anul 1960 profesorul Natta a arătat că este posibilă obţinerea de lucru mecanic prin modificările polimorfice ale trans-1,4-polibutadienei. Acest polimer, cu structură cristalină încălzit la temperatura de 76°C, se contractă cu circa 4,9% din lungimea iniţială. Prin scăderea temperaturii sub această limită fibrele îşi revin la lungimea iniţială. Pornind de la această observaţie s-a construit un dispozitiv cu ajutorul căruia energia calorică se transformă în mişcare prin intermediul unui şir repetat de contracţii şi reveniri. Se apreciază că asemenea dispozitive vor putea fi utilizate la valorificarea unor surse termice la temperaturi joase, cum ar fi căldura solară sau căldura reziduală din aburul epuizat.

Procedeul Hoko modificat de obţinere a acidului azotic de 98—99% cu o puritate ridicată nu necesită agenţi de deshidratare şi realizează o producţie foarte economică. Acest procedeu poate fi aplicat în două variante: oxidarea amoniacului cu aer sau oxidarea cu oxigen în prezenţa vaporilor de apă. În prima variantă, amoniacul evaporat este amestecat cu aer purificat, iar amestecul format este preîncălzit şi apoi introdus în soba de oxidare în care după combustie temperatura gazelor atinge 900°C. Căldura degajată este folosită la generare de aburi şi la preîncălzirea amestecului amoniac-aer. Vaporii de apă rezultaţi în reacţia de oxidare a amoniacului sînt separaţi sub forma unei soluţii de acid azotic de 1% în condensator.
Oxizii de azot rezultaţi din oxidarea amoniacului sînt trecuţi într-o coloană de oxidare în care cea mai mare parte sînt trecuţi la bioxid de azot. Oxizii de azot reziduali ce nu au fost oxidaţi la acest nivel sînt introduşi într-un reoxidator în care, în contact cu acidul azotic concentrat, sînt oxidaţi la bioxid de azot conform ecuaţiei: $NO + 2HNO_3 \rightarrow 3NO_2 + H_2O$. În continuare are loc o absorbţie a bioxidului de azot răcit în acid azotic concentrat într-o primă coloană şi apoi la temperaturi relativ joase într-o a doua coloană de absorbţie. Gazele reziduale saturate cu vapori de acid azotic sînt spălate într-un turn de absorbţie secundar şi apoi evacuate în atmosferă. Toate cantităţile de acid azotic diluat acumulate în instalaţie (coloana de oxidare, coloana de reoxidare, prima coloană de absorbţie şi turnul de absorbţie secundar) sînt colectate într-un rezervor prevăzut cu agitator. Acidul azotic concentrat rezultat de la cea de-a doua coloană de absorbţie este descompus în bioxid de azot şi acid azotic într-o coloană de degazare. Bioxidul de azot este condensat la N_2O_4 care se amestecă cu acidul azotic diluat colectat în rezervorul cu amestecător şi cu oxigenul la 50 at într-o autoclavă cu formarea de acid azotic concentrat de 98—99%. În cazul în care se dispune de oxigen la un preţ de cost foarte convenabil, instalaţia cu mici modificări se pretează la fabricarea acidului azotic în condiţii şi mai avantajoase. În tabela de mai jos se indică consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de acid azotic 100% în ambele variante:

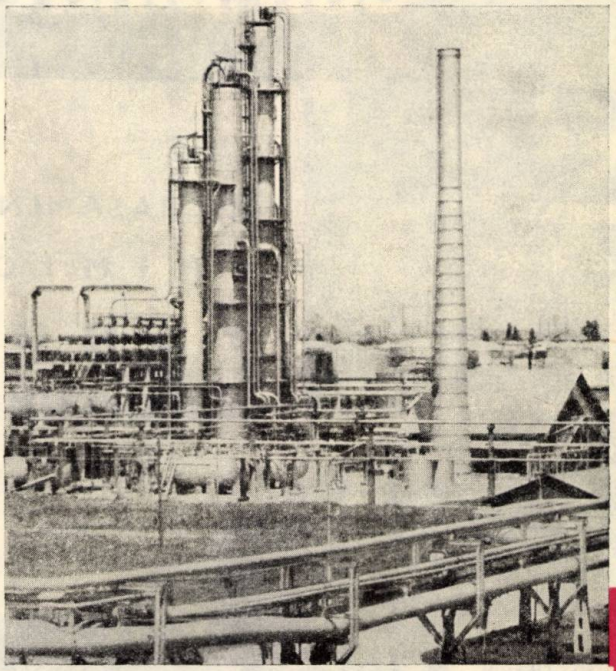
	Varianta I	Varianta II
Randament, %	95	94
Amoniac, kg	284	267
Oxigen, Nm^3	120	900
Energie electrică excluzînd instalaţia de oxigen, kWh	300	180
Pierderi platină, g	0,04	0,09
Apă de răcire, m^3	200	180
Apă în proces, m^3	1,2	1,2
Abur recuperat la 40 at, t	0,5	

Instalaţii de acest gen se pot construi cu capacităţi de 120 t/zi. În septembrie 1966 s-a pus în funcţiune la Dormagen în R.F. a Germaniei o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de producţie de 540 t/zi alcătuită din două linii tehnologice a 270 t/zi fiecare. Gazele reziduale evacuate din instalaţie conţin sub 0,03% vol. $NO + NO_2$. Întreaga instalaţie este automatizată.

În anul 1966, în S.U.A. au fost aprobate a fi puse în circulaţie pentru public 11 medicamente noi, faţă de 23 medicamente în anul 1965. Cheltuielile de cercetare şi dezvoltare în industria de medicamente în anul 1966 sînt estimate la 400 mil. dolari. Cele 11 medicamente noi lansate în cursul anului 1966 sînt următoarele: Vercyte, un inhibitor antitumoral, Zyloprim, un antiartritic, Citanest, un anestezic local, Tioguanina, un antileucemic, Goramijcina, un antibiotic local, Tolinax, un antidiabetic peroral, Lasix, un diuretic, Rondomycină, un nou antibiotic, Serc, un agent cardiovascular, Levoprom, un nou analgetic, precum şi diacetatul etindiolului. Un al doisprezecelea medicament aprobat în anul 1966 şi care va fi pus în circulaţie în acest an este Symmetrelul, un antivirotic.

INDUSTRIALEXPORT

Bucharest-Romania



Supply :

— complete petroleum refineries for fuel, oils or both fuel and oils;
— complete refinery installations;
— equipment for refinery installations;
— designs, studies and research works in the field of petroleum refining.

Technical assistance is granted for the construction, erection and commissioning of the installations delivered and for the training of technical staff in similar Romanian installations.

For inquiries and additional information, please write to:

INDUSTRIALEXPORT
Bucharest—Romania
Gabriel Péri 2 ✧ Telephone 116—Telex 214
Cables: „I N D E X P O R T"

INDUSTRIALEXPORT

combinatul

DE
INGRASAMINTE
CHIMICE
TURNU
MAGURELE

Produce

UREE GRANULATĂ

Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%.

Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC cu concentrația 95,5—98,5%

ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K

Combinatul de îngrășăminte chimice-Turnu Măgurele va livra trei tipuri de îngrășăminte compuse granulate :

— Tipul I :
16—48—0 (16% N ; 48% P_2O_5 ; 0% K_2O)
— Tipul II :
23—23—0 (23% N ; 23% P_2O_5 ; 0% K_2O)
— Tipul III :
13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

Îngrășămintele compuse granulate se livrează în saci de hîrtie cu un conținut de 50 kg.

TURNU

FLUOROSILICAT DE SODIU

Fluorosilicat de sodiu:
Calitatea I cu max. 98% Na_2SiF_6 și max. 0,5% umiditate.
Calitatea II cu max. 95% Na_2SiF_6 și max. 1% umiditate.

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE «TURNU»
ORAȘUL TURNU MĂGURELE
REG. BUCUREȘTI

livrează:

- Sodă caustică 98%
- Sodă calcinată 99%
- Bicarbonat de sodiu industrial
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic

UPSOM

Ionosil
Sodil

Carbonat bazic de magneziu tehnic

Carbonat bazic de magneziu farmaceutic

Oxid de magneziu tehnic

Oxid de magneziu farmaceutic

Silicat de sodiu solid 1/2

Silicat de sodiu solid 1/3

Silicat de sodiu lichid 38/40° Bé

Silicat de sodiu lichid 58/60° Bé

Silicat de sodiu lichid tip C

Silicat de sodiu lichid tip D

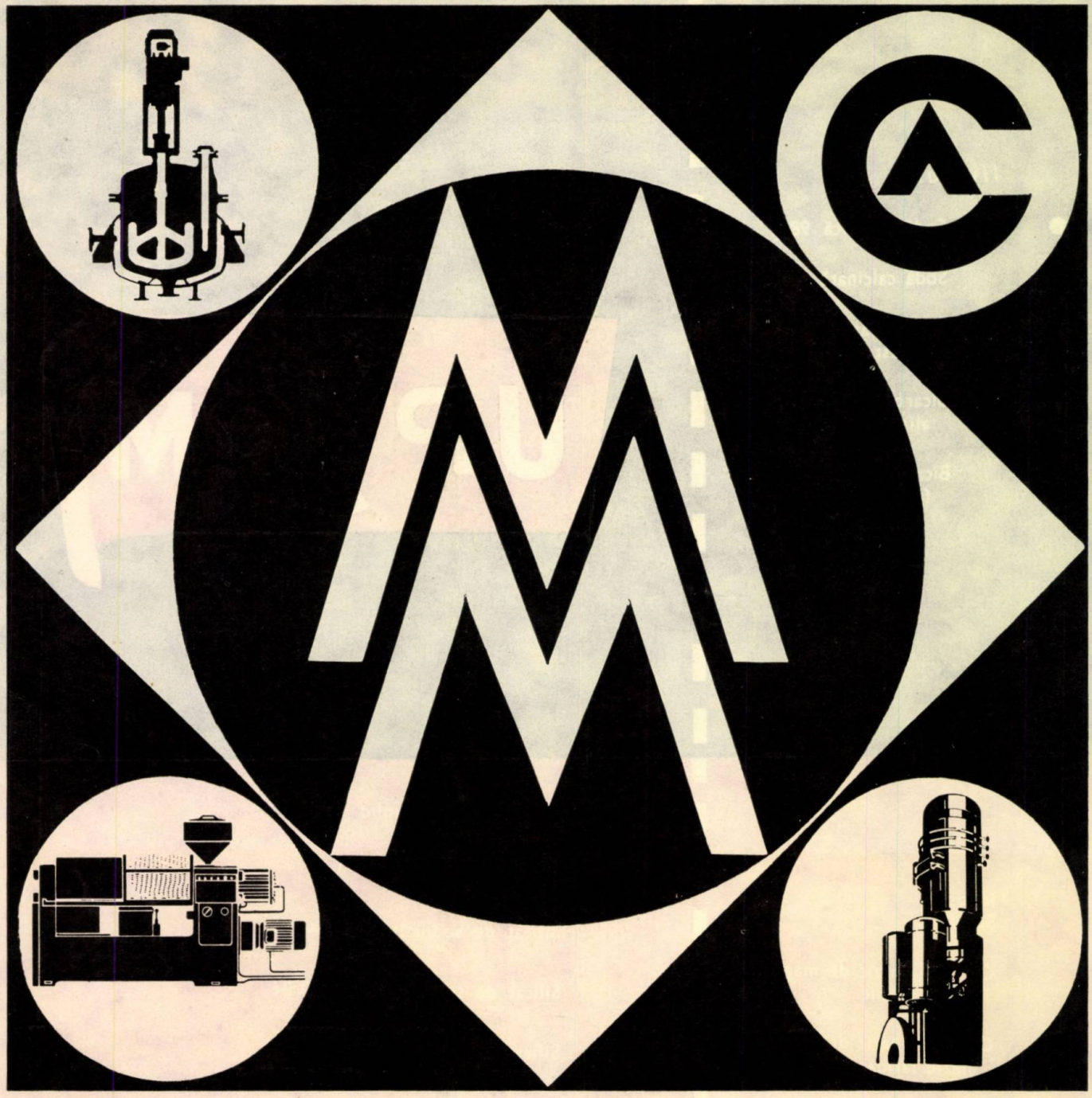
Silicat de sodiu lichid tip E

Clorură de calciu tehnică hidratată

Clorură de calciu cristalizată (alimentară)

UPSOM

UZINELE DE PRODUSE SODICE
OCNA MUREȘ Str. RĂZBOIENI Nr. 1

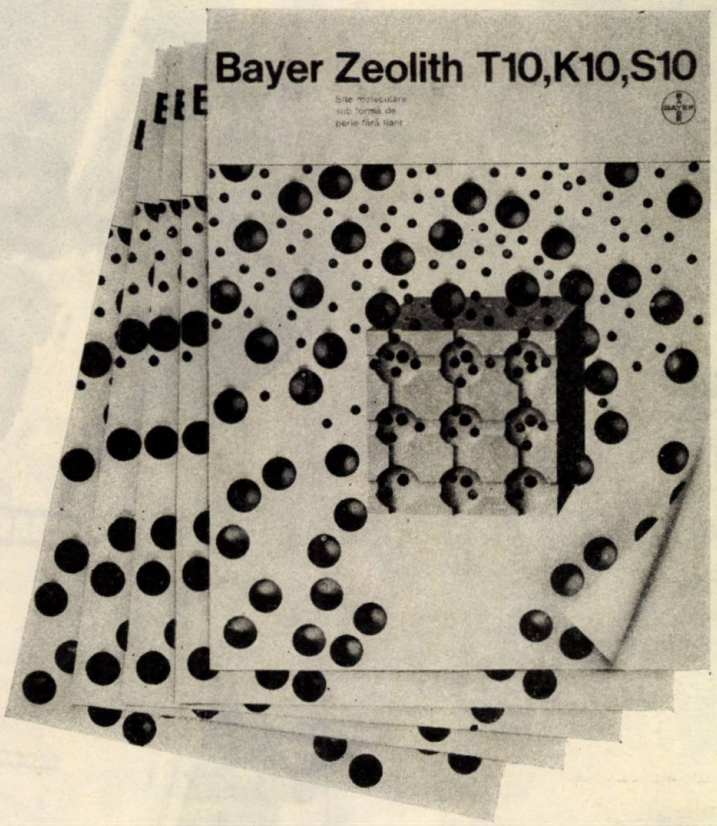


Asistenţă tehnică. Proiectare. Livrare. Montaj. Punere în funcţiune. Deservirea beneficiarilor. Instalaţii complete. Procedee şi utilaje pentru industria chimică şi pentru prelucrarea materialelor plastice şi elastice. Utilaje complete pentru fabricile de zahăr.

chemieanlagen-export-import GmbH

102 BERLIN, ROSENSTRASSE 15, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

ACEST PROSPECT SE OFERĂ LA CERERE GRATUIT



4249

Bayer vă oferă Zeoliți ca site moleculare sub formă de perle

Zeoliții Bayer ajută chimistului și tehnicianului la rezolvarea problemelor dificile ale procesului tehnic indiferent dacă este vorba de uscarea gazelor, de separarea impurităților sau de uscarea lichidelor pînă la un conținut cu un rest minim de apă. De asemenea, datorită efectului lor selectiv, deschid căi complet noi tehnicii de adsorbție la separarea substanțelor. Zeoliții se pot întrebuința cu succes în petrochimie: la uscarea gazelor de cracare, a olefinelor, a hidrogenului, a gazelor lichefiate și a fracțiunilor de benzină; în industria chimică: la uscarea gazelor cu puncte de condensare sub 70°C pentru uscarea dizolvanților (benzen, toluen, alcooli, esteri și cloruri ale hidrocarburilor); în tehnica gazelor de protecție: la uscarea gazelor de protecție, la prepararea gazelor de protecție fără CO_2, la îndepărtarea urmelor de NH_3 din amoniac gazos obținut prin scindare; în tehnica frigului: la umplerea bateriilor uscate cu substanțe producătoare de frig, la purificarea aerului aspirat necesar pentru instalațiile de descompunere a aerului.

Încă un punct important! Zeoliții Bayer sub formă de perle sînt lipsiți de substanțe de legătură. Ei se compun numai din zeolit cristalizat.

Instrucțiuni detaliate asupra zeoliților Bayer găsiți în broșura noastră pe care o puteți cere cu cuponul anexat.

În afară de aceasta, în problemele de uscare și adsorbție, vă stau oricînd la dispoziție cu plăcere tehnicienii noștri.

Bayer, Republica Federală a Germaniei
509 Leverkusen
Zeolit România — R.S.R.
Fabricile Bayer S.A.
Vînzare de chimicale, Secția reclamă
4019 Monheim-Hitdorf
Căsuța poștală 3080
Rep. Fed. Germ. — B.R.D.

bayer-zeolith

Vă rugăm trimiteți gratuit informații asupra zeolitului-Bayer

Firma .....

Secția .....

pentru domnul .....

Localitatea .....

Strada .....

Cercetarea nu cunoaşte frontiere... PYREX de asemenea!

PYREX FRANCE

În toate domeniile cercetării există întotdeauna un articol Pyrex, cel mai simplu sau cel mai perfecţionat, care corespunde cerinţelor dv.

De mai mulţi ani, Pyrex (Franţa) semnează cele mai recunoscute produse de sticlărie pentru laborator, garantînd calităţile stabile ale produselor Pyrex:

- **rezistenţă la şocurile termice şi mecanice;**
- **inalterabilitate chimică.**

Puteţi solicita documentaţia xC 80 la:

SOVIREL

Rue Michodière 27, Paris 2

1883

COLOROM

CODLEA

Coloroom

CODLEA

COLORANȚI LACROCEL

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC ȘI PRODUSE PETROCHIMICE DIN ORAȘUL GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ

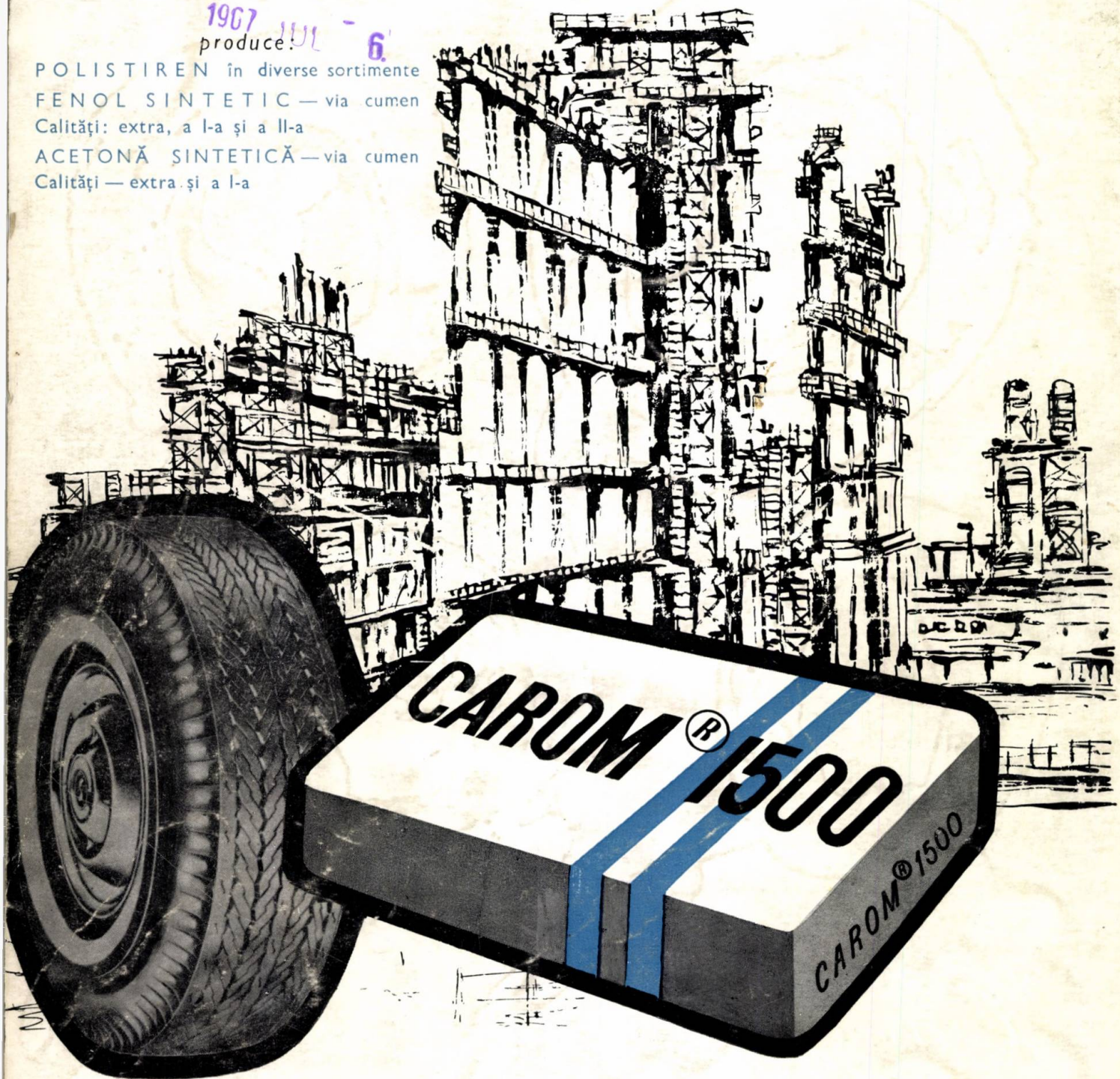
1967 IUL - 6.

produce:

POLISTIREN în diverse sortimente

FENOL SINTETIC — via cumen
Calități: extra, a I-a și a II-a

ACETONĂ SINTETICĂ — via cumen
Calități — extra și a I-a



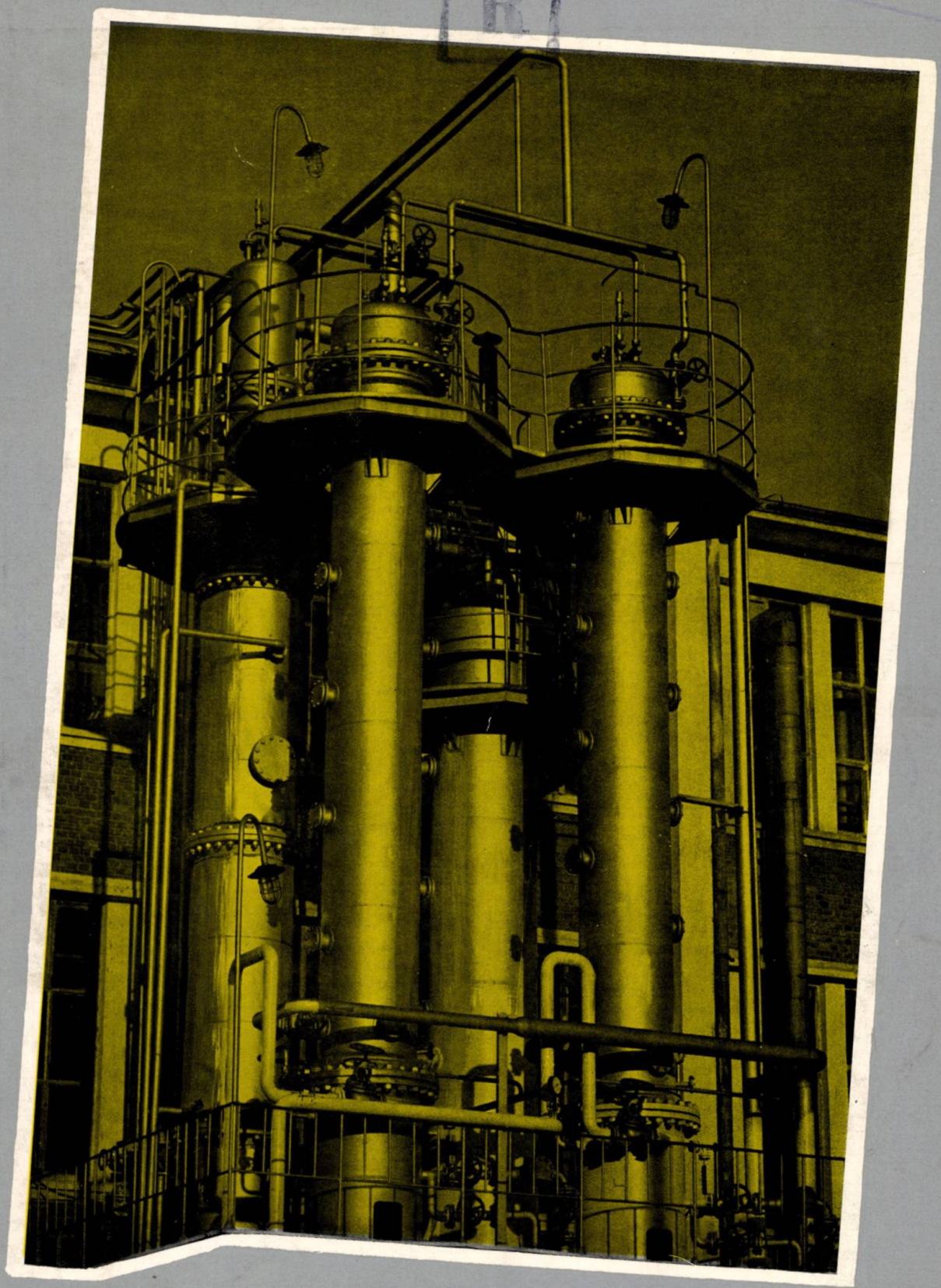
CAUCIUC SINTETIC în sortimentele:

— CAROM 1500 — cauciuc butadienstirenic cu antioxidant care colorează la lumină.

— CAROM 1502 — cauciuc butadienstirenic cu antioxidant rezistent la lumină.

— CAROM 1712 — cauciuc butadienstirenic extins cu ulei.

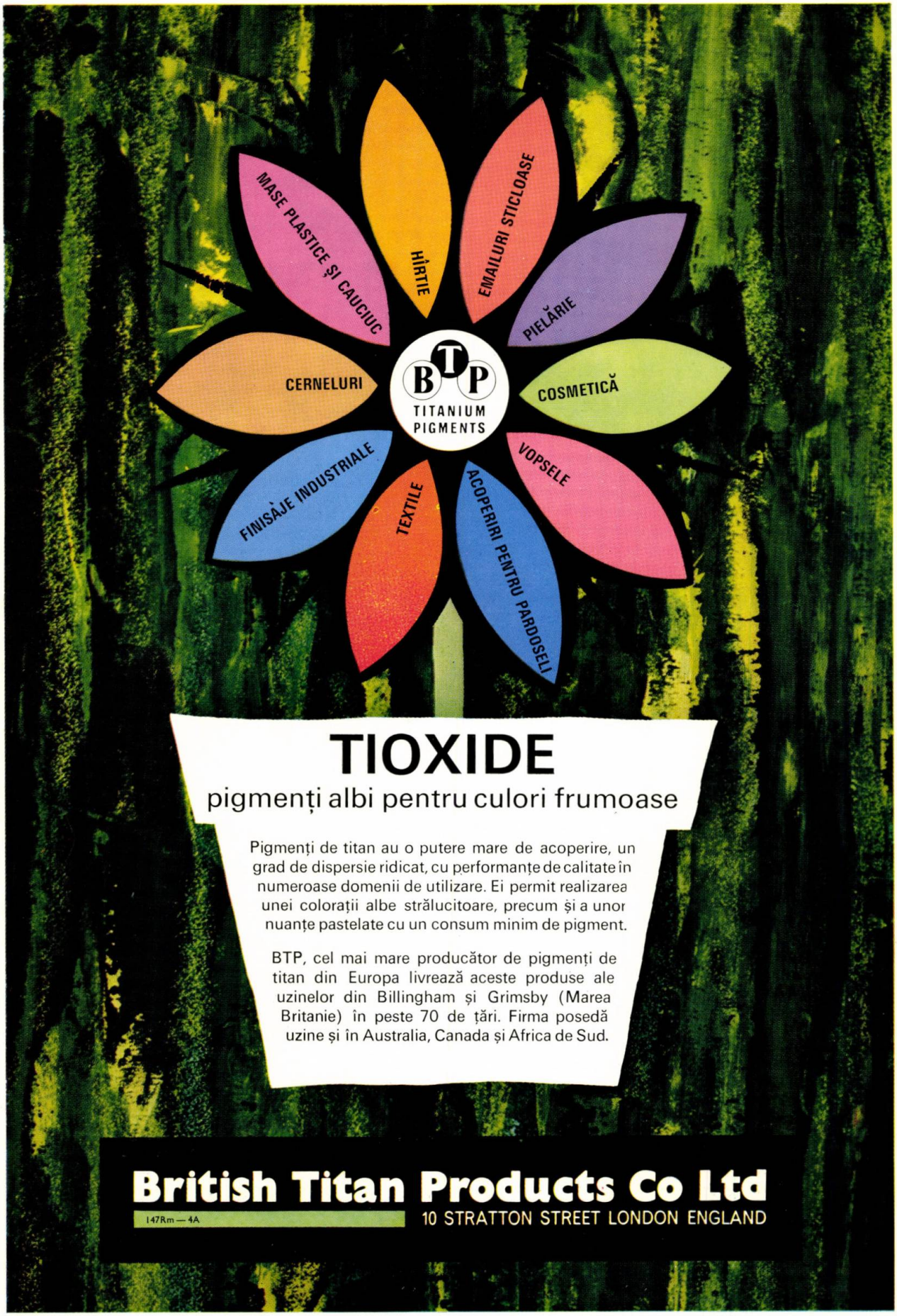
E 1446



REVISTA DE CHIMIE

5

MAI 1967 • Vol. 18 p. 256 — 320
BUCUREŞTI — ROMÂNIA



TIOXIDE

pigmenți albi pentru culori frumoase

Pigmenți de titan au o putere mare de acoperire, un grad de dispersie ridicat, cu performanțe de calitate în numeroase domenii de utilizare. Ei permit realizarea unei colorații albe strălucitoare, precum și a unor nuanțe pastelate cu un consum minim de pigment.

BTP, cel mai mare producător de pigmenți de titan din Europa livrează aceste produse ale uzinelor din Billingham și Grimsby (Marea Britanie) în peste 70 de țări. Firma posedă uzine și în Australia, Canada și Africa de Sud.

British Titan Products Co Ltd

147Rm — 4A

10 STRATTON STREET LONDON ENGLAND

E 1446

OPSZÁGOS SZÁKI KÖNYVTÁRA DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1863

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

AL. LUNGU 257—258 Îmbunătățirea organizării conducerii producției

GH. VASILIU și FL. COCU 259—266 Sinteza fenilacetamidelor α-alchilate. II. Hidroliza α-alchilarilacetonitrililor cu acid polifosforic sau cu apă oxigenată în mediu slab alcalin

A. HILSENRATH, R. POPESCU, C. SUCIU, P. TOMI și Z. COȘOCARU 267—271 Transmetilarea toluenului cu trimetilbenzeni în fază de vapori

A. IONESCU 272—280 Metode cromatografice în studiul catalizatorilor solizi

O. COMERZAN 281—282 Un nou procedeu pentru obținerea molibdatului de sodiu cu caracteristici superioare

B. CALMANOVICI 283—287 Recuperarea acidului acetic din apele reziduale de la fabricarea 2-amino-6-metoxibenztiazolului

M. NICOLOIU 288—291 Stația-pilot. Unele aspecte în legătură cu factorii ce influențează alegerea utilajelor

VL. LAMBRINO 292—295 Studiul separării ^{131}J din soluții radioactive cu ajutorul schimbătorilor de ioni folosind bentonite

I. NICULESCU-DUVĂZ, A. CAMBANIS și V. FEYNS 296—299 Noi azotiperite de tip uretanic de la hormoni naturali și de sinteză

GR. POPA și C. PĂTROIESCU 300—302 Albastru de Brilliantkrezil ca reactiv pentru indiu

PROTECȚIA MUNCII

Z. ALISTAR 303—305 Metodă rapidă de detecție a formaldehidei din aer

SCURTE COMUNICĂRI

A. TURUTA, T. CRIȘAN și M. PAL 306—307 Metodă pentru dozarea sulfului în stiren cu catalizatori Ni-Raney

I. A. GERMAN, E. DRĂGUȘIN și N. CIOT 307 Analiza prin cromatografie de gaze a acidului cloracetic

I. AL. CRIȘAN și V. BOLOȘ 307—308 Determinarea staniului (II) prin retitrarea excesului de complexon III cu azotat de plumb în prezență de violet de pirocatechină

CRONICĂ

308—309

DOCUMENTARE

310—318

INFORMAȚII ECONOMICE

319

CĂRȚI NOI

320

COMITETUL DE REDACȚIE

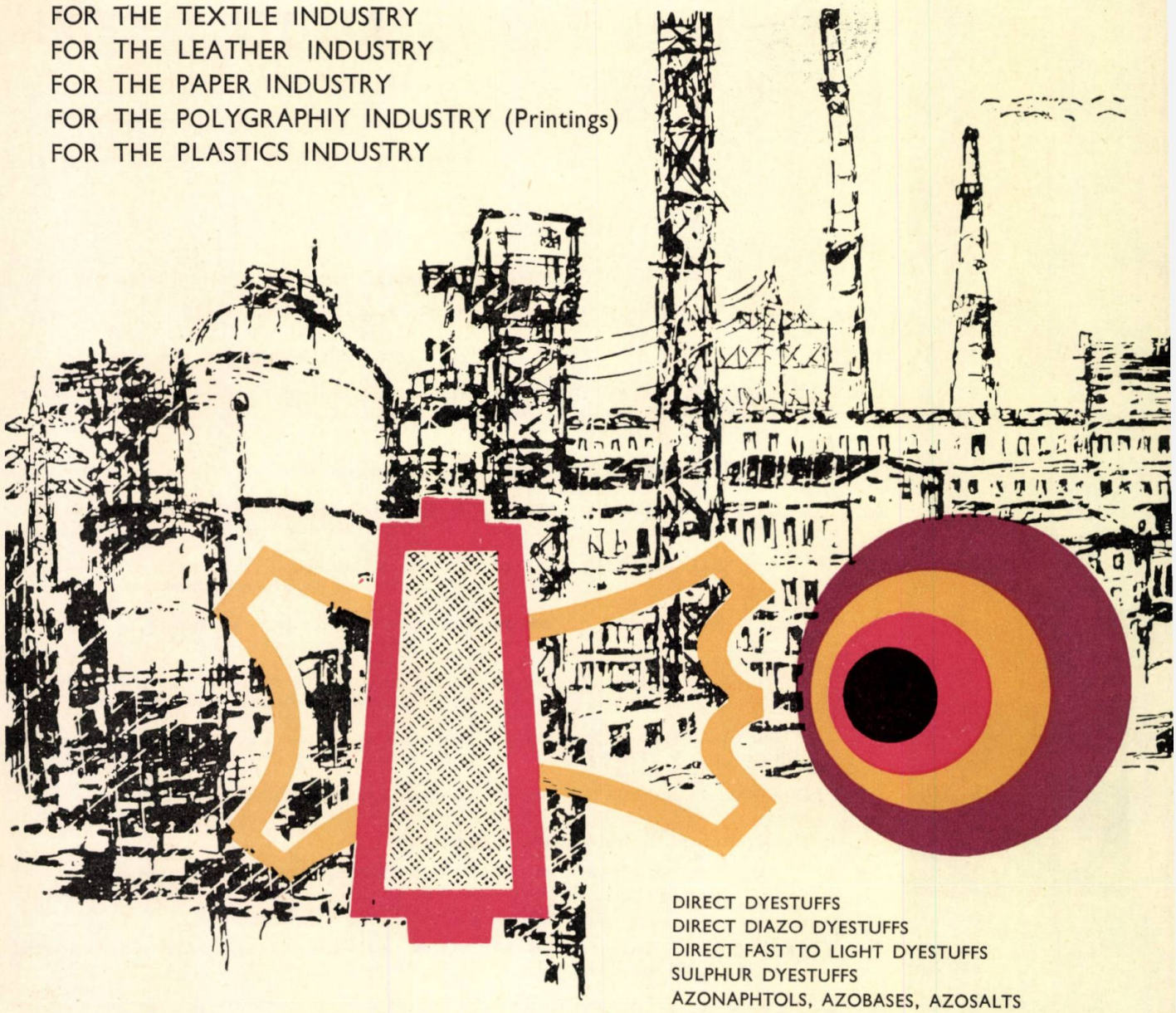
Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Nenițescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă instalația de gheață din secția coloranți azoici de la întreprinderea „Colorom" — Codlea

The picture on front cover presents the ice plant from the azoic dyestuff section from the „Colorom" — Codlea enterprise.

Фото на первой обложке представляет установку по производству льда из секции азокрасителей на предприятие Колором — Кодля

FOR THE TEXTILE INDUSTRY
FOR THE LEATHER INDUSTRY
FOR THE PAPER INDUSTRY
FOR THE POLYGRAPHIY INDUSTRY (Printings)
FOR THE PLASTICS INDUSTRY



ORGANIC DYESTUFFS
Made in Romania
High quality products

DIRECT DYESTUFFS
DIRECT DIAZO DYESTUFFS
DIRECT FAST TO LIGHT DYESTUFFS
SULPHUR DYESTUFFS
AZONAPHTOLS, AZOBASES, AZOSALTS
ACID DYESTUFFS
ACID CHROM DYESTUFFS
DIESTUFFS FOR MIXED WOOLEN FABRICS
BASIC DYESTUFFS
LEATHER DYESTUFFS
DISPERSION DYESTUFFS
PAPER DYESTUFFS
INDULINES
PIGMENTS

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Exporters

CHIMIMPORT

BUCHAREST — ROMANIA
10, Republicii Blvd. — POB — 525
Telephone — 16.06.36; Telex: 164
Cables: CHIMIMPORT — Bucharest

Contents

AL. LUNGU

Improvement of organisation of the production management 257

GH. VASILIU and FL. COCU,

The synthesis of α-alkylated phenilacetomides. II. The hydrolisis of α-alkylarylacetonitrils with polyphosphoric acid or peroxide in slightly alkaline medium.... 259

A. HILSENRATH, R. POPESCU C. SUCIU, P. TOMI, ŞI Z. COŞOCARU,

The transmethylation of toluene with trimethylbenzenes in vapour phase.. 267

A. IONESCU,

Chromatographic methods for studying solid catalysts 272

O. COMERZAN,

A new method of obtaining high-grade sodium molybdate 281

B. CALMANOVICI,

The recovery of acetic acid from the residual waters resulting from the production of 2-amino-6-metoxibenzthiasol 283

M. NICOLOIU,

The pilot station. Some aspects concerning the factors influencing the equipment choice 288

VL. LAMBRINO,

Studying the separation of ^{131}J from radioactive solutions by means of ion exchangers using bentonites 292

I. NICULESCU-DUVĂZ, A. CAMBANIS and V. FEYNS,

New N-yperites of the urethanic type from natural and synthetic hormones 296

GR. POPA and C. PĂTROIESCU,

Brilliant crezyl blue as reagent for indium 300

LABOUR PROTECTION

Z. ALISTAR,

A rapid method for detecting the formaldehyde in air 303

BRIEF REPORTS

A. TURUTA, T. CRIŞAN and M. PAL,

A method for determining the sulphur in styrene with Ni-Raney catalysts.... 306

I. A. GERMAN, E. DRĂGUŞIN and N. CIOT,

The analysis by gas chromatography of the chloreacetic acid 307

I. AL. CRIŞAN and V. BOLOŞ,

Stanium determination (II) by retitration of the complexon III excess with lead nitrate in the presence of pyrocatechyne violet 307

CHRONICLE 308

DOCUMENTATION 310

ECONOMIC INFORMATION 319

NEW BOOKS 320

Gh. Vasiliu and Fl. Cocu, **The synthesis of α-alkylated phenilacetomides. II. The hydrolisis of α-alkylarylacetonitrils with polyphosphoric acid or peroxide in alkaline medium**

The hydrolysis with polyphosphoric acid (APP) and peroxide in slightly alkaline medium of some α-alkylated and-, α-α-dialkylated acrylacetonitrils are comparatively studied. The amide yield depends on the steric effects of the substituents bound to the carbon α in both APP and peroxide hydrolises. The polyphosphoric method also allowed to obtain the amides of some strongly sterically blocked tertiary nitrils. In all the cases studied, the APP hydrolisis gave higher amide yields than the peroxide hydrolisis which fails to succeed in the case of some more complicated nitrils. In the APP hydrolysis the pattern is maintained whereas the peroxide hydrolysis is associated with epimerisation in the case of eritro- and treo-2,3-diphenilbutironitrils.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 259
D.C. 547.292'239.2:542.938

A. Hilsenrath, R. Popescu, C. Suciu, P. Tomi, and Z. Coşocaru: **The transmethylation of toluene with trimethylbenzenes in vapour phase**

The transmethylation reaction of toluene with trimethylbenzenes has been studied for the temperature range of 200—500°C in the presence of some porous supports such as charcoal 1, silicagel 2, aluminosilicate 3, alumina 4 and alumina with cobalt and molybdenum oxides 5. The parallel transmethylation (weight 90%) and toluene disproportioning (weight 10%) reactions as xylene producers were rendered obvious.
The raw material composition as well as the isomer xylene distribution in reaction products were determined by chromatography using a Beckmann apparatus to that end.
It has been established that the supports used retain by chemoabsorption different quantities of BF_3 as high as 24.8% g BF_3 (at 500°C) for the support 5.

In optimum working conditions (temperature of 400°C, maximum contact time (7.2 h^{-1}) and by using the support 5 which chemically absorbs 14% BF_3, an optimum conversion (41% mol) at equilibrium was obtained by passing only once the raw material through the catalytic layer.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 267
D.C. 547.533:66.095-253

A. Ionescu: **Chromatographic methods for studying solid catalysts**

A series of aspects connected with the utilization of the chromatographic methods for studying the adsorption phenomena and determining the adsorption powers is presented. Some chromatographic methods allowing to detect the chemosorption and to establish the nature of the bonds between the adsorbed element and the solid surface are decribed.
The possibilities of carrying out the catalytic reactions in chromatographic regime are analysed and the description is given of some installations of this type and of the working conditions.
The utilization of the chromatographic methods for these purposes is promising in view of their advantages.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 272
D.C. 543.544:66.097.3

B. Calmanovici: **The recovery of CH_3COOH from the residual waters resulting from the production of 2-amino-6-metoxi-benztiazol**

The paper studies the possibility of recovering the CH_3COOH from the residual waters, by separation from the accompanying H_2SO_4, by means of ion-exchangers.
Three variants are discussed: the first uses cation exchangers, the second slightly basic anion-exchangers, the third strongly basic anion exchangers.
In all the determinations the indigenous exchangers are considered, the behaviour of which is compared with that of some foreign ion exchangers in similar conditions.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 283
D.C. 628.543:661.731.004.86

M. Nicoloiu: **The pilot station. Some aspects cnncerning the factors influencing the equipment cnoice**

The author analyses the conditions in which a certain process would develop in the same way in the pilot-station testing equipment and on industrial scale.
The notion of prevailing regime is analysed and explained and some relations are given for its determination.
A connection between the similitude problem and the regime concept is made. Some practical solutions for increasing the rapidity in choosing the type of equipment for a certain unitary process are also presented.

Rev. Chim. 18, nr. 5, 1967, p. 288
D.C. 66.013.5:66.001.57

Vl. Lambrino: **Studying the separation of ^{131}J from radioactive solutions by means of ion exchangers using bentonites**

The author used the montmorillonite-type bentonites as ion exchangers. These are economically more efficient than the commercial ion exchangers. One describes the experiments carried out in order to obtain a good decontamination by means of the bentonite of the calcic montmorillonite type which have a high ionic exchanging capacity for the cations, for the anion 131I from radioactive solutions with low activities. Following the obtention of an efficiency of 83% the author explains the anion retention by two new hypotheses.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 292
D.C. 621.039.3:661.184.23

I. Niculescu-Duvăz, A. Cambanis and V. Feyns: **New- N-yperites of the urethanic type from natural and synthetic hormones.**

The class of cytostatic hormones suggested in 1962 by St. Milcu, C. D. Neniţescu and E. Ciorănescu for the treatment of hormone — depending tumors has been extended by the systematization of 32 new compounds, N-di (2-chlorethyl) carbamid — derivates of the natural and synthetic hormones. Among the syntheses achieved one describes the ways of obtaining the two position isomers (3 and 17 β) of estradiol, the coupling of the active grouping being achieved by specific processes for the alcohol and phenolic hydroxil as well as the way of obtaining the derivate of 1,2-di-p-hydroxiphenil-methylenimine which could not be prepared by the general method due to the purification difficulties of the final product. The products obtained have been tested on the carcinosarcome Walker 256 with resulting inhibitions comprised between 0 and 59%.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 296
D.K. 615.771.7

Содержание

АЛ. ЛУНГУ,
Улучение организаций управления производства 257

Г. ВАСИЛИУ и ФЛ. КОКУ,
Синтез алкилированных фенилацетонитрилов α. II Гидролиз α-алкилацетонитрилов с полифосфорной кислотой или с перекисью водорода в слабощелочной среде 259

А. ХИЛСЕНРАТ, Р. ПОПЕСКУ, К. СУЧЮ, П. ТОМИ и З. КОШОКАРУ
Трансметилирование толуола с триметилбензеном в фазе пара.. 267

А. ИОНЕСКУ
Хроматографические методы при изучении твердых катализаторов 272

О. КОМЕРЗАН
Новый способ по получению молибдата натрия с высокими характеристиками 281

Б. КАЛМАНОВИЧ
Рекуперирование CH_3COOH кислоты из сточной воды производства 2-амино-6-метаксибензтиазола 283

М. НИКОЛОЮ:
Испытательная станция. Ряд аспектов в связи с Факторами которые влияют на выбор оборудования 288

ВЛ. ЛАМБРИНО
Изучение отделения ^{131}J из радиоактивных растворов при помощи ионообменников с бентонитами 292

И. НИКУЛЕСКУ-ДУВЭЗ, А. КАМБАНИС и В. ФЕЙНС
Новые азотопирины уретанового типа из натуральных и синтетических гормонов..... 296

ГР. ПОПА и К. ПАТРОЕСКУ
Синий бриллианткрезил в качестве реактива для индия 300

ОХРАНА ТРУДА

З. АЛИСТАР
Скоростный метод детектирования формальдегид в воздухе 303

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ТУРУТА, Т. КРИШАН и М. ПАЛ
Метод по дозированию серы в стирене при помощи катализаторов Ни-Раней 306

И. А. ГЕРМАН, Ф. ДРЭГУШИН и Н. ЧОТ
Анализ газов хлоруксусной кислоты при помощи хроматографии 307

И. АЛ. КРИШАН и В. БОЛОШ
Определение стания (II) посредством переобработки излишка комплексона III азотатом свинца в присутствии фиолетового пирокатехина 307

ХРОНИКА 308
ДОКУМЕНТАЦИЯ 310
ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 319
НОВЫЕ КНИГИ 320

Г. Василиу и ФЛ. Коку: **Синтез алкилированных фенилацетонитрилов α. II. Гидролиз α-алкилацетонитрилов с полифосфорной кислотой или с перекисью водорода в слабощелочной среде.**

Изучают сравнительно гидролиз полифосфорной кислотой (APP) и перекисью водорода в слабощелочной среде ряда акрилацетонитрилов α-алкилированных и α-, α-диалкилированных в соответствующих амидах. Выход амид зависит от стерических эффектов замещенных связанных с водородом из α как при гидролизе с APP так и при гидролизе перекисью водорода. Методом с полифосфорной кислотой удалось получить амиды ряда третичных нитрилов сильно задерживаемых стерически. Во всех изучаемых случаях гидролиз с APP дает больший выход амид чем гидролизом перекисью водорода, который в случае ряда более сложных третичных нитрилов не приводит к результатам. При гидролизе с APP сохраняется конфигурация в то время как гидролиз перекисью водорода сопровождается эпимеризацией в случае эритро-и трео-2,3 дифенилбутироннитрилов.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967 p. 259
Д. К. 547.292'239.2: 542.938.

А. Хилсенрат, Р. Попеску, К. Сучю, П. Томи и З. Кошокару: **Трансметилирование толуола с триметилбензеном в фазе пара.**

Реакция по трансметилированию толуола с триметилбензенами изучалась в промежутках температуры от 200—500°C в присутствии пористых основ — активный уголь 1, силикагель 2, алюмино-силикат 3, глинозем 4 и глинозем с окисями кобальта и молибдена 5. Выдвигаются параллельные реакции по трансметилированию (90%) и диспропорциональность толуола (10%) в качестве изготовителя ксиленов. Состав сырья а также и распределение изомеров ксилен в продуктах реакции были определены хроматографическим путем, при помощи аппарата Бекманна. Установили, что применяемые основы удерживают посредством хемобсорбции различные количества BF_3, доходя до 24,8% г BF_3 (при 500°C) для основы 5. В оптимальных условиях работы — при температуре 400°C, при максимальном контакте ($7{,}2h^{-1}$) применяя основу 5 которая хемосорбирует 14% BF_3 достигнули оптимальную конверсию (41% мол.) при равновесии путем однократного прохода сырья через каталитический настил.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967 p. 267
Д. К. 547.533: 66.059.253

А. Ионеску: **Хроматографические методы при изучении твердых катализаторов.**

Описывается ряд аспектов в связи с применением хроматографических методов при изучении адсорбционных явлений и определения адсорбционных энергий. Указываются хроматографические методы которые позволяют распознать хемосорбцию, а также определить род связи между адсорбимым веществом и твердой поверхностью.
Обследуются также возможности проведения каталитических реакций в хроматографическом режиме с описанием оборудования этого типа и условий работы. Применение хроматографических методов в этих направлениях открывает интересные перспективы благодаря преимуществам которыми они обладают.

Rev. Chim. **18** nr. 5, 1967 p. 272
Д. К. 543.544: 66.097.3

Б. Калманович: **Рекуперирование CH_3COOH из сточной воды производства 2-амино-6-метакси-бенз-тиазола.**

В статье изучается возможность возмещения CH_3COOH из сточной воды при помощи ионообменников путем отделения H_2SO_4 который ее сопровождает. Обсуждаются три варианта: первый применяя катионообменники, второй — слабощелочные анионообменники и третий сильнощелочные анионообменники. Для всех этих определений изучали отечественные ионообменники, поведение которых сравнивают с поведением ряда зарубежных ионообменников в таких же условиях.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 283
Д. К. 628.543: 661.731.004.004.86.

М. Николою: **Испытательная станция. Ряд аспектов в связи с факторами которые влияют на выбор оборудовавия.**

В статье анализируются условия необходимые для того чтобы какой либо процесс проходил бы одним и тем же образом, как в испытательской аппаратуре научно-исследовательской станции так и в производстве. Анализируется и разъясняется понятие предоминирующего режима и даются пояснения по определению этого режима. Проводится связь между вопросом о подобии и понятием о режиме. Указывается также ряд практических решений для какого либо однородного процесса.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 288
Д.К. 66.013.5:66.001.57.

Вл. Ламприно: **Изучение отделения ^{131}J из радиоактивных растворов при помощи ионообменниковс бентонитами.**

Целью настоящей статьи является применение бентонитов типа монтморилонита в качестве ионобменников. С экономической точки зрения они являются гораздо рентабельнее чем сбыч. ные ионообменники. В работе излагаются опыты проведенные с целью получения эффективности деконтаминации при помощи бентонитов типа кальциевого монтморилонита, которые обладают большой способностью ионообмена для катионов аниона 131y, из радиоактивных растворов малого действия. В результате полученной эффективности в 83%, автор объясняет задержку аниона двумя новыми гипотезами.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 292
Д. К. 621.039.3 :661.184.23

И. Никулеску-Дувэз, А. Камбанис и В. Фейнс: **Новые азотипериты уретанового типа из натуральных и синтетических гормонов.**

Класс цитостатических гормонов предложенный в 1962 г. Шт. Милку, К. Д. Неницеску и Е. Чиорэнеску для лечения гормоно-зависимых опухолей расширился путем синтетизирования 32 новых соединений. Из проведенных синтезов описываются способы получения двух позиционных изомеров (3 и 17β) эстрадиола, реализуя присоединение активной группы способами специфическими для алкогольного и фенольного гидроксила, а также способом получения производных 1,2 ди-р-гидрокси-фенил-метилен-имина, который не удалось приготовить общим методом из-за трудности очистки конечного продукта. Полученные продукты были испытаны на карчиносаркоме Валькер 256 с результатом задержки между 2—59%.

Rev. chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 296
Д. К. 615.771.7

Inhalt

AL. LUNGU

Verbesserung der Organisierung der Produktionsleitung 259

GH. VASILIU und FL. COCU,

Synthese der Phenylazetamide α-Alkylate. II. Hydrolyse der α-Alkyl-arylazetonitrile mit Polyphosphorsäure oder Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischem Medium 259

A. HILSENRATH, R. POPESCU, C. SUCIU, P. TOMI und Z. COŞOCARU,

Transmethylierung des Toluols mit Trimethylbenzole in der Dampfphase 267

A. IONESCU,

Cromatographische Verfahren zur Untersuchung fester Katalysatoren..... 272

O. COMERZAN,

Ein neues Verfahren zur Gewinnung des Natriummolybdäns mit hochwertigen Kennzeichen 281

B. CALMANOVICI

Rückgewinnung der Essigsäure aus den Abwässern der Herstellung des 2-Amino-6-Metoxybenzthiasols 283

M. NICOLOIU

Die halbindustrielle Anlage. Einige Aspekte im Zusammenhang mit den die Wahl der Ausrüstung beeinflussenden Faktoren 288

VL. LAMBRINO,

Studium der Trennung des ^{131}J aus radioaktiven Lösungen mit Hilfe der Ionenaustauscher und durch Verwendung von Bentoniten 292

I. NICULESCU-DUVĂZ, A. CAMBANIS und V. FEYNS

Neue urethanische Stickstoffyperite aus natürlichen und sythetischen Hormonen 296

GR. POPA und C. PĂTROIESCU

Brilliantkrezylblau als Reagens für Indium 300

ARBEITSSCHUTZ

Z. ALISTER,

Schnellverfahren zum Nachweis des Formaldehyds in der Luft 303

KURZE MITTEILUNGEN

A. TURUTA, T. CRIŞAN und M. PAL

Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in Stiren mit Ni-Raney-Katalysatoren 306

I. A. GERMAN, F. DRĂGUŞIN und N. CIOT

Analyse der Monochloressigsäure durch Gaschromatographie 307

I. AL. CRIŞAN und V. BOLOŞ

Bestimmung des Zinns (II) durch Retitration des überschüssigen Komplexons III mit Bleinitrat in Anwesenheit des Pyrokatechinvioletts 307

CHRONIK 308

DOKUMENTIERUNG 310

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 319

NEUE BÜCHER 320

Gh. Vasiliu und Fl. Cocu: **Synthese der Phenylazetamide α-Alylkate. II. Hydrolyse der α-Alkylarylazetonitrile mit Polyphosphorsäure oder Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischem Medium**

Die Verfasser studieren vergleichsweise die Hydrolyse mit Polyphosphorsäure und Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischem Medium, einer Reihe von Akrylazetnitril α-Alkylate und α-, α-Bialkylate in den entsprechenden Amiden. Die Amideausbeute ist von den sterischen Wirkungen der Ersatzmittel bedingt, die man das Karbon in α sowohl bei der Hydrolyse mit Polyphosphorsäure als auch der Hydrolyse mit Wasserstoffsuperoxyd gebunden sind. Durch das Verfahren mit Polyphosphorsäure wurden auch die Amide einiger tertiärer, sterisch stark gehemmter Nitrile gewonnen. In allen untersuchten Fällen hat das Verfahren mit Polyphosphorsäure eine höhere Amidausbeute als die Hydrolse mit Wasserstoffsuperoxyd gezeitigt, die im Falle komplizierterer tertiärer Nitrile keine Ergebnisse aufweist. Bei der Hydrolyse mit Polyphosphorsäure wird die Konfiguration beibehalten, während sie bei der Hydrolyse mit Wasserstoffsuperoxyd im Falle der Erythro- und Threo-2,3 Diphenylbutyronitrile von einer Epimerie begleitet ist.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 259
D. K. 547.292' 239.2 : 542.938

A. Hilsenrath, R. Popescu, C. Suciu, P. Tomi und Z. Coşocaru, **Transmethylierung des Toluols mit Trimethylbezole in der Dampfphase**

Die Transmethylierungsreaktion des Toluols mit Trimethylbenzole wurde im Temperaturbereich von 200—500°C in Anwesenheit poröser Unterlagen- Aktivkohle 1, Silikagel 2, Aluminiumsilikat 3, Tonerde 4, und Tonerde mit Kobalt- und Molybdänoxyde 5 untersucht. Die Verfaser behandeln die paralellen Transmethylierungsreaktionen (Anteil 90%) und das Missverhältnis des Toluols (Anteil 10%) als Xylenerzeuger.
Sowohl die Zusammensetzung des Rohstoffes als auch die Verteilung der Isomerxylene in den Reaktionserzeugnissen wurde auf chromatographischen Weg mit Hilfe eines Beckmann-Apparats bestimmt.
Es wurde festgestellt, das die verwendeten Unterlagen durch Chemosorbtion verschiedene Mengen von BF_3 zurückhalten, die bis 24,8% g BF_3 (bei 500°C) für die Unterlage 5 erreichen.
Unter optimalen Arbeitsbedingungen — Temperatur 400°C, maximale Kontaktdauer (7,2 h^{-1}) und Verwendung der Unterlage 5 mit einer 14%-igen Chemosorbtion des BF_3 — wurde eine optimale Konversion (41 % Mol) im Gleichgewicht bei einem einzigen Durchgang des Rohstoffs durch das Katalysatorenbett erzielt.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 267
D.K. 547.533 : 66.095.253.

A. Ionescu. **Chromatographische Verfahren zur Untersuchung fester Katalysatoren**

Es werden eine Reihe von Aspekten in bezug auf die Anwendung der chromatographischen Verfahren zur Untersuchung der Adsorbtionserscheinungen und der Bestimmung der Adsorbtionsenergien dargelegt. Der Verfasser beschreibt die chromatographischen Verfahren, die den Nachweis der Chemosorbtion sowie die Bestimmung der Verbindungsarten des Adsorbts mit der Oberfläche des Festkatalysators gestatten.
Ferner wird die Möglichkeit katalytische Reaktionen unter chromatographischen Bedingungen vorzunehmen erörtert. Gleichzeitig werden einige Anlagen dieses Typs und die Arbeitsbedingungen beschrieben. Die Anwendung der chromatographischen Verfahren erschliessen in dieser Hinsicht, infolge der damit verbundenen Vorteile, interesante Perspektiven.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 272
D.K. 543.544 : 66.097.3

B. Calmanovici: **Rückgewinnung der Essigsäure aus den Abwässern der Herstellung des 2-Amino-6-Metoxybenzthiazols**

In der Arbeit wird die Möglichkeit der Rückgewinnung von CH_3COOH aus den Abwässern durch Entfernung der sie begleitenden H_2SO_4 mit Hilfe von Ionenaustauschern studiert.
Es werden drei Varianten besprochen, die erste verwendet Kationenaustauscher, die zweite schwach basische Anionenaustauscher, die dritte stark basische Anionenaustauscher.
Bei allen Bestimmungen wurden inländische Austauscher untersucht, deren Verhalten mit dem Verhalten ausländischer Ionenaustauscher in ähnlichen Bedingungen verglichen wurde.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 283
D.K. 628.543 :661.731.004.86

M. Nicoloiu: **Die halbindustrielle Anlage. Einige Aspekte im Zusammenhang mit den die Wahl Ausrüstung beeinflussenden Faktoren**

In der Arbeit werden die notwendigen Bedingungen zum Ablauf in gleicher Weise eines bestimmten Prozesses sowohl in der Apparatur des Versuchsbetriebes als auch in derjenigen der industriellen Anlage analysiert. Es wird der Entwurf des prädominierenden Regimes analysiert und erklärt, und Bestimmungsrelationen aufgestellt. Es wird ein Zusammenhang zwischen dem Problem der Ähnlichkeit und dem Regime-Entwurf aufgestellt.
Es werden ebenfalls einige praktische Lösungen zwecks schnellerer Auswahl der Ausrüstung für einen bestimmten einheitlichen Prozess dargelegt.

Rev. Chim. 18, nr. 5, 1967, p. 288
D.K. 66.013.5 :66.001.57.

Vl. Lambrino: **Studium der Trennung des ^{131}J aus radioaktiven Lösungen mit Hilfe der Ionenaustauscher und durch Verwendung von Bentoniten**

Im vorliegenden Aufsatz wird auf die Verwendung der Bentonite von Montmorillonit-Typ als Ionenaustauscher hingewiesen. Diese sind vom wirtschaftlichen Standpunkt rentabler als die im Handel erhältlichen Ionenaustauscher. Der Verfasser beschreibt die Versuche im Hinblick auf eine wirksame Entseuchung mit Hilfe der Bentonite vom Kalzium-Montmorillonit-Typ, die für Kationen und das Anion ^{131}J in radioaktiven Lösungen mit geringer Aktivität eine grosse Ionenaustauschfähigkeit aufweisen. Auf Grund einer 83%-igen Wirksamkeit erläutert der Verfasser die Zurückhaltung des Anions durch zwei neue Hypothesen.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 292
D.K. 621.039.3 :661.184.23

I. Niculescu-Duvăz, A. Cambanis und V. Feyns: **Neue urethanische Stickstoffyperite aus natürlichen und synthetischen Hormonen.**

Die 1962 von St. Milcu, C. D. Nenițescu und E. Cioränescu für die Behandlung hormonabhängiger Geschwüre vorgeschlagene Klasse zytostatischer Hormone wurde durch die Synthetisierung 32 neuer Verbindungen, N-bi (2-Chloräthyl), Karbamidderivate der natürlischen und synthetischen Hormone erweitert. Von den vorgenommenen Synthesen werden die Herstellungsverfahren der beiden Stellungsisomere (3 und 17 ß) des Östradiols beschrieben. Die Verbindung der aktiven Gruppierungen werden durch das für Alkohol- und Phenol-Hydroxyl spezifische Verfahren erzielt. Beschrieben wird ferner das Gewinnungsverfahren des 1,2-bi-p-Hydroxylphenilmethylen-Imin-Derivats, das infolge der beim Reinigen des Endprodukts auftretenden Schwierigkeiten nicht durch das allgemeine Verfahren gewonnen werden kann. Die erzielten Präparate wurden am Krebsmittel Walker 256 getestet, wobei eine Inhibition von 0 bis 59% erzielt wurde.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 296
D.K. 615.771.7.

Sommaire

Al. LUNGU

Pour une organisation superieure dans la conduite de la production..... 257

GH. VASILIU et FL. COCU,

La synthèse des phényl acétoamides α-alkylés. II. L'hydrolyse des α-alkylarylacétonitriles à l'acide polyphosphorique ou à l'eau oxygénée en milieu faiblement alcalin 259

A. HILSENRATH, R. POPESCU, C. SUCIU, P. TOMI, et Z. COŞOCARU,

La transméthylation du toluène par les triméthylebenzènes en phase de vapeurs 267

A. IONESCU,

Méthodes chromatographiques dans l'étude des catalyseurs solides 272

O. COMERZAN,

Un nouveau procédé pour l'obtention du molybdate de sodium aux caractéristiques supérieures 281

B. CALMANOVICI,

La récupération de l'acide acétique des eaux résiduaires de la fabrication du 2-amino-6-metoxybenthiazole..... 283

M. NICOLOIU

La station pilote. Quelques aspects relatifs aux facteur qui influent sur le choix des outillages..... 288

VL. LAMBRINO,

L'étude de la séparation de ^{131}J des solutions radioactives par des échangeurs d'ions en utilisant des bentonites..... 292

I. NICULESCU-DUVĂZ, A. CAMBANIS et V. FEYNS,

Nouvelles ypérite azotées du type uréta-nique à partir d'hormones naturelles et synthétiques 296

GR. POPA et C. PĂTROIESCU,

Bleu de crésyle brillant comme réactif pour l'indium 300

PROTECTION DU TRAVAIL

Z. ALISTER,

Méthode rapide de détection de la formal-déhyde dans l'air 303

BREVES COMMUNICATIONS

A. TURUTA, P. CRIŞAN et M. PAL,

Méthode pour le dosage du soufre dans le styrène au catalyseur Ni-Raney.. 306

I. A. GERMAN, E. DRĂGUŞIN et N. CIOT

L'analyse de l'acide chloracétique par chromatographie à gaz 307

I. AL. CRIŞAN et V. BOLOS,

La détermination de l'étain (II) par le retitrage avec azotate de plomb en présence du violet de pyrocatéchine..... 307

CHRONIQUE 308

DOCUMENTATION 310

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 319

LIVRES NOUVEAUX 320

Gh. Vasiliu et Fl. Cocu: **La synthèse des phényleacétoamides α-alkylés. II. L'hydrolyse des α-alkylarilacetonitriles à l'acide polyphosphorique ou à l'eau oxygénée en milieu faiblement alcalin**

On étudie comparativement l'hydrolyse à l'acide polyphosphorique (APP) et à l'eau oxygénée en milieu faiblement alcalin, de quelques acrilonitriles α-alkylés et α-, α-dialkylés en amides correspondantes. Le rendement en amide dépend des effets stérique des succédanés liés au carbone de α autant à l'hydrolyse à l'APP qu'à l'hydrolyse à l'eau oxygénée.
Par la méthode à l'acide polyphosphorique on a réussi aussi l'obtention des amides de quelques nitriles tertiaires fortement bloqués stériquement. Dans tous les cas étudiés, l'hydrolyse à l'APP donne des rendements plus grands en amide que l'hydrolyse à l'eau oxigénée, qui, dans le cas de quelques nitriles tertiaires plus compliqués, ne donne pas de résultats. Lors de l'hydrolyse à l'APP la configuration se maintient, tandis que lors de l'hydrolyse à l'eau oxygénée, elle est accompagnée par l'épimérisation dans le cas des erythro-et treo-2,3-diphénylebutyronitriles.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 259
C.D. 547.292'239.2:542.938

A. Hilsenrath, C. R. Popescu, C. Suciu P. Tomi et Z. Coşocaru: **La transméthylation du toluène par les triméthylebenzènes en phase de vapeurs**

On a étudié la réaction de transméthylation du toluène à l'aide des triméthylebenzènes dans l'intervalle de température compris entre 200 et 500°C, en présence de certains supports poreux tels que charbon actif 1, silicagel 2, alumino-silicate 3, alumine 4 et alumine à oxydes de cobalt et de molybdène 5. Les auteurs ont mis en évidence les réactions parallèles de transméthylation (poids 90%) et de disproportion du toluène (poids 10%), en tant que réactions productrices de xylènes.
La composition de la matière première et la distribution des xylènes isomères dans les produits de réaction a été déterminée par voie chromatographique, en utilisant un appareil Beckmann.
On a établi que les supports utilisés retiennent par sorption chimique des quantités différentes de BP_3, atteignant jusqu'à 24,8% g de BF_3 (à 500°C) pour le support 5.
Dans les conditions optimes de travail, à une température de 400°C, dans un temps de contact maximum (7,2 h^{-1}) et en utilisant le support 5 qui absorbe 14% du BF_3 on a obtenu une conversion optimum (41% mol) à l'équilibre, par un seul passage de la matière première sur la couche catalytique.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 267
C.D. 547.533:66.095.253

A. Ionescu: **Méthodes chromatographiques dans l'étude des catalyseurs solides**

L'auteur présente une série d'aspects relatifs à l'utilisation des méthodes chromatographiques dans l'étude des phénomènes d'adsorption et de la détermination des énergies d'adsorption. On indique des méthodes chromatographiques qui permettent la détection de l'adsorption chimique, ainsi que l'établissement de la nature des liaisons entre le corps adsorbé et la surface du solide.
On analyse aussi les possibilités d'effectuer des réactions catalytiques en régime chromatographique et on présente certaines installations de ce type et les conditions de travail.
L'utilisation des méthodes chromatographiques dans ce domaine ouvre des perspectives intéressantes par les avantages qu'elles présentent.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 272
C.D. 543.544:66.097.3

B. Calmanovici: **Récupération du CH_3COOH des eaux résiduaires de la fabrication du 2 amino-6-métoxybenzothiazol**

On étudie la possibilité de récupérer le CH_3COOH des eaux résiduaires, en séparant H_2SO_4 qui l'accompagne, à l'aide d'échangeurs d'ions.
On discute trois variantes: la première met en œuvre des échangeurs de cations, la seconde des échangeurs d'anions faiblement basiques et la troisième, des échangeurs d'anions fortement basiques.
Dans toutes ces déterminations, on étudie des échangeurs indigènes dont le comportement est comparé à celui de certains échangeurs d'ions de provenance étrangère, dans des conditions analogues.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 283
C.D. 628.543:661.731.004.86

M. Nicoloiu: **La station pilote. Quelques aspects relatifs aux facteurs qui influent sur le choix des outillages**

Dans l'article, on analyse les conditions requises pour qu'un processus quelconque se déroule de la même façon dans l'appareillage d'essai de la station pilote qu'ensuite dans l'appareillage industriel.
On analyse et on fixe le concept de régime prédominant et on indique des relations pour le déterminer
On établit une liaison entre le problème de la similtude et le concept de régime.
On présente de même quelques solutions pratiques pour permettre de choisir plus rapidement le type d'outillage pour un certain processus unitaire.

Rev. Chim. 18, nr. 5, 1967, p. 288
C.D. 66.013.5:66.001.57

Vl. Lambrino: **L'étude de la séparation de l'Iode 131 des solutions radioactives par les échangeurs d'ions, en utilisant les bentonites**

L'auteur utilise les bentonites du type montomorillonite comme échangeurs d'ions, celles-ci étant beaucoup plus rentables du point de vue économique que les échangeurs d'ions commerciaux. Dans l'article on présente les expériences faites dans le but d'obtenir une efficience de décontamination à l'aide des bentonites du type montmorillonite calcique, ayant une grande capacité d'échange ionique pour les cations, pour l'anion ^{131}I dans les solutions radioactives à faibles activités. L'obtention d'une efficience de 83% a permis à l'auteur d'élucider la rétention de l'anion par deux hypothèses nouvelles.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 292
C.D. 621.039.3:661.184.23

I. Niculescu-Duvăz, A. Cambanis et V. Feyns: **Nouvelles ypérite azotées de type uréthanique à partir d'hormones naturelles et de synthèse.**

La classe des hormones cytostatiques proposée en 1962 par St. Milcu, C. D. Nenițescu et E. Ciorănescu pour le traitement des tumeurs hormono-dépendantes a été élargie par la synthèse de 32 composés nouveaux, N-di (2-chloréthyle) carbamyle dérivés des hormones naturelles et de synthèse. Parmi les synthèses réalisées on décrit les procédés d'obtention des deux isomères de position (3 et 17 β) de l'oestradiole, lafixation du groupe actif étant réalisée par des procédés spécifiques pour l'hydroxyle alcoolique et phénolique. On décrit aussi le procédé d'obtention du dérivé de 1,2-di-p-hydroxyphényl-méthylène-imine qu'on n'a pas réussi à préparer par la méthode générale à cause des difficultés de purification du produit final. Les produits obtenus ont été testés sur le carcinosarcome Walker 256 en obtenuant des inhibitions comprises entre 0 et 59%.

Rev. Chim. **18**, nr. 5, 1967, p. 296
C.D. 615.771.7

AL. LUNGU

ÎMBUNĂTĂŢIREA ORGANIZĂRII CONDUCERII PRODUCŢIEI

Revista de Chimie deschide un ciclu de articole menite să constituie un schimb de experienţă şi informare între colectivele de specialişti care se preocupă de organizarea ştiinţifică a producţiei. Solicităm din partea cititorilor şi colaboratorilor noştri interesaţi în problemele organizării ştiinţifice a producţiei să ne transmită studii, articole şi informaţii care să ilustreze experienţa obţinută şi preocupările în această direcţie.

În întreaga industrie republicană se desfăşoară în prezent o activitate intensă pentru îmbunătăţirea activităţii economice în toate domeniile, în cadrul acţiunii privind organizarea ştiinţifică a producţiei şi a muncii. Această acţiune trebuie să conducă la sporirea volumului producţiei fizice, la atingerea nivelului productivităţii muncii şi a manoperei specifice pe produs realizate în ţări dezvoltate din punct de vedere industrial şi îndeosebi în Anglia Franţa şi Republica Federală a Germaniei, la ridicarea eficienţei întregului proces de conducere şi gospodărire a întreprinderilor.

În cadrul acestei acţiuni, un loc important îl ocupă analiza organizării conducerii producţiei şi măsurile necesare în vederea perfecţionării acesteia.

Complexitatea din ce în ce mai mare a relaţiilor ce apar în cadrul întreprinderii chimice moderne impune adoptarea unor noi forme de organizare a conducerii producţiei, mai raţionale şi mai eficace, capabile să răspundă cerinţelor etapei actuale. Multă vreme, organizarea conducerii producţiei în industria chimică s-a bazat pe cîteva principii simple, stabilite pe baza unei experienţe, cu care s-au obţinut o serie de rezultate pozitive, s-au evitat multe greşeli şi s-au creat condiţiile pentru trecerea la o organizare superioară. În acelaşi timp însă aceste principii au condus în majoritatea cazurilor la şablonarea formelor de organizare, la încărcarea schemelor de organizare cu verigi inutile şi paralele, la prelungirea căilor de acces a informaţiilor şi de transmitere a dispoziţiilor.

Este un fapt cunoscut de toată lumea că progresul este rezultatul îmbinării ştiinţei cu experienţa, teoriei cu practica; această constatare poate fi făcută şi în domeniul organizării conducerii producţiei. În acest domeniu, ştiinţa şi teoria au ajutat prea puţin experienţa şi practica. Metodele moderne de analiză a organizării conducerii producţiei, statistica matematică, cercetarea operaţională, sociologia şi psihosociologia, tratarea automată a informaţiilor, studiile de conjunctură şi ale pieţii interne şi externe nu au fost aplicate în nici o întreprindere chimică, nici măcar în combinatele construite în ultimii ani şi dotate din punct de vedere tehnic cu cele mai moderne procedee şi utilaje.

Sarcina colectivelor de lucru constituite în întreprinderi pentru perfecţionarea organizării conducerii producţiei constă în analiza amănunţită a problemelor complexe ce se pun în acest domeniu şi elaborarea acelor măsuri şi metode care să corespundă în cel mai înalt grad specificului întreprinderilor respective.

Conducerea producţiei presupune existenţa unui spirit finalist: fixarea unui obiectiv, un timp determinat pentru realizarea acestuia şi un cîmp precis de acţiune. Analiza trebuie să ţină seama de posibilităţile reale de atingere a acestui obiectiv, luînd în considerare şi piedicile ce se pot ivi pe parcurs, precum şi de căile de înlăturare a acestor piedici. Este necesar deci să se elaboreze metode specifice de măsurare a factorilor de dezechilibru, cu ajutorul cărora să se poată stabili un program echilibrat; activitatea practică a demonstrat că munca productivă este însoţită de un dezechilibru permanent, pe care oamenii caută să-l compenseze prin acţiunea lor.

În acelaşi timp, conducerea producţiei impune o deplasare relativă a funcţiilor de conducere. Conducătorul unui sector de activitate trebuie să evite dispersarea atenţiei sale asupra problemelor de detaliu; acestea sînt preluate de conducători de sectoare subordonate, în cadrul aceluiaşi cîmp de acţiune, aceluiaşi obiectiv şi aceluiaşi timp de realizare.

În sfîrşit, organizarea ştiinţifică a conducerii producţiei necesită folosirea tratării automate a informaţiilor şi metodelor matematice, care elimină intuiţia şi empirismul şi permit crearea unui timp necesar pentru gîndire, pentru aprofundarea problemelor şi pentru elaborarea celor mai raţionale măsuri.

Analiza organizării conducerii producţiei trebuie să examineze cu minuţiozitate toate treptele ierarhice, de la sectoarele productive pînă la conducerea întreprinderii, urmărind stabilirea celei mai eficace şi mai economice structuri cu cea mai rapidă cale de transmitere a dispoziţiilor şi a informaţiilor.

Stabilirea unei structuri de producţie pe bază de studii analitice, sectorizarea raţională a activităţii productive în compartimente distincte din punct de vedere tehnologic şi teritorial constituie una din principalele acţiuni care stau la baza întregii organizări a conducerii producţiei. Locurile de muncă din întreprinderile industriale chimice, fie că sînt individuale fie că sînt colective, se determină prin studierea analitică a fiecăruia, pe baza metodelor moderne de normare. Pentru întărirea disciplinei în producţie şi a răspunderii personale, precum şi pentru perfecţionarea conducerii pînă la ultimul loc de muncă, în ultimul timp capătă o răspîndire din ce în ce mai mare şi în industria chimică utilizarea şefului de echipă; acesta, în afara atribuţiilor sale de muncitor în specialitate, capătă sarcini de coordonare şi organizare a producţiei şi a muncii unui grup normat de muncitori la un loc de muncă determinat. În acelaşi timp, pentru omogenizarea echipei, apare din ce în ce mai actuală necesitatea policalificării muncitorilor, prin însuşirea de către operatorul chimist a cunoştinţelor lăcătuşului de întreţinere sau — în multe cazuri — invers.

Reunirea mai multor locuri de muncă sau mai multor echipe în sectoare conduse de maiştri constituie etapa următoare stabilirii structurii de producţie. Experienţa ultimilor ani a demonstrat că ridicarea rolului maistrului în industria chimică a dat rezultate deosebit de valoroase. Multă vreme, din lipsa unei tradiţii în această ramură industrială, s-a considerat că procesele chimice, complicate şi complexe, nu pot fi conduse decît de ingineri; această concepţie a fost infirmată de formarea sutelor de maiştri care astăzi se regăsesc în uzinele chimice, mai întîi prin şcolile de specialitate şi în continuare în producţie, şi de folosirea lor în măsură din ce în ce mai mare la conducerea proceselor de producţie, ceea ce a permis înlocuirea inginerilor în munca de supraveghere a muncitorilor, fiind utilizaţi potrivit pregătirii lor superioare în sectoarele de concepţie ale întreprinderilor. Se constată însă uneori şi o tendinţă de folosire a maiştrilor peste limitele normale; structura de producţie se fărîmiţează în sectoare numeroase, numărul maiştrilor se dublează la acelaşi sector, apar maiştri mecanici, maiştri electricieni, maiştri de automatizare etc. în paralel cu maiştrii chimişti. Se consideră că policalificarea este o acţiune binevenită şi în cazul maiştrilor, care trebuie să cunoască cel puţin modul de funcţionare şi întreţinere a utilajelor pe care le conduc.

În sfîrşit, reunirea sectoarelor de producţie în secţii mari, bine delimitate, desăvîrşeşte structura de producţie a întreprinderii. În această privinţă, la sfîrşitul anului 1965 s-a întreprins o vastă acţiune de concentrare a secţiilor productive din întreprinderile industriale chimice, ceea ce a permis constituirea unor secţii mari, puternice, organizate pe principii organizatorice şi tehnice fundamentate. Totodată, s-au desfiinţat secţiile auxiliare şi de deservire, acestea fiind integrate în serviciile de specialitate, care au căpătat caracter operativ. Dar această acţiune nu a epuizat nici pe departe toate posibilităţile de perfecţionare a structurilor organizatorice. Există multe întreprinderi la care se poate aplica principiul organizării întreprinderii fără secţii, mai ales la uzinele la care în prezent există o singură secţie ; această secţie unică a fost creată tocmai pentru a se putea trece la organizarea întregii activităţi a întreprinderii către un singur obiectiv productiv, ca primă etapă în organizarea fără secţii.

Analiza organizării ştiinţifice a producţiei în serviciile funcţionale întîmpină dificultăţi determinate de faptul că acesta constituie un domeniu prea puţin explorat. Privit din exterior, un serviciu funcţional se prezintă ca un compartiment de muncă în care lucrătorii execută diferite atribuţii, mai mult sau mai puţin conectate ; organizarea serviciilor funcţionale a căutat de obicei să simplifice şi să coordoneze aceste atribuţii. Cu toate acestea, o analiză mai amănunţită a acestor probleme demonstrează faptul că elementul comun tuturor atribuţiilor funcţionale, indiferent de compartiment, îl constituie informaţia. Pe bună dreptate s-a afirmat că orice acţiune funcţională este în esenţă o tratare de informaţii.

Aparatul funcţional al unei întreprinderi reprezintă o reţea de informaţii, care înregistrează informaţiile primite din afară sau din interiorul uzinei, tratează aceste informaţii, execută anumite acţiuni şi emite alte informaţii în afara sau în interiorul uzinei. Această reţea de informaţii este foarte complexă, aceeaşi informaţie de bază putînd fi utilizată la mai multe acţiuni la momente diferite. Fluxul informaţional din întreprindere trebuie să asigure utilizarea finală a informaţiei, pe fiecare treaptă ierarhică ; însă finalizarea informaţiilor o constituie luarea unor hotărîri, unor decizii fie în stadii diferite de tratare a informaţiilor, fie în momente diferite. Fiecare din aceste decizii este rezultatul unei tratări mai mult sau mai puţin complexe a informaţiilor şi — în funcţie de durata şi complexitatea acestei prelucrări a informaţiilor — deciziile pot fi : primare, orientate spre acţiune, după o tratare simplă şi de scurtă durată, şi secundare, de corectare şi control al deciziilor primare, fiind rezultatul unei tratări mai laborioase şi de mai lungă durată.

Organizarea ştiinţifică în serviciile funcţionale, pornind de la aceste principii, trebuie să stabilească natura, intensitatea, frecvenţa şi modul de tratare a informaţiilor specifice fiecărui compartiment, şi pe baza acestor elemente să delimiteze compartimentele funcţionale, să determine competenţele şi răspunderile şi să precizeze structura, numărul, pregătirea şi profilul personalului din servicii. Desigur, acţiunea în curs de desfăşurare se găseşte în faţa unei situaţii de fapt, în faţa unui sistem de organizare creat în timp. De aceea, este deosebit de util ca paralel cu studierea analitică a fluxului informaţional şi a legăturilor logice dintre verigi, să se procedeze la o anchetă asupra funcţiei îndeplinite în prezent de fiecare salariat tehnico-administrativ, asupra legăturilor actuale pe linie ascendentă, descendentă şi laterală, asupra a ceea ce gîndeşte fiecare din aceşti salariaţi. Pentru aceasta, este necesar să fie completat un chestionar de către fiecare salariat, în care acesta să-şi detalieze atribuţiile şi să-şi expună punctul de vedere asupra deficienţelor actuale, asupra îmbunătăţirilor posibile şi asupra legăturilor raţionale ce trebuie să existe. Aceste chestionare, controlate şi adnotate de şefii actualelor servicii funcţionale, urmează să fie triate, selecţionate şi prelucrate de colectivul special însărcinat cu analiza organizării conducerii producţiei, în vederea elaborării celor mai potrivite măsuri de îmbunătăţire.

În sfîrşit, urmînd scara ascendentă a structurii organizatorice a întreprinderii, analiza organizării conducerii producţiei trebuie să examineze componenţa conducerii întreprinderii, legăturile de subordonare şi colaborare a acesteia şi delimitarea diviziunilor principale. În legătură cu această problemă, se consideră că este interesantă aplicarea principiului conducerii colective stabilit pentru întreprinderile agricole de stat prin Hotărîrea Plenarei C.C. al P.C.R. din 27—28 martie 1967 cu privire la îmbunătăţirea conducerii, planificării, finanţării şi organizării gospodăriilor agricole de stat. Potrivit acestui principiu, conducerea întreprinderii se realizează de către un consiliu de administraţie, format din directorul întreprinderii şi ajutoarele sale directe, precum şi conducătorii unor sectoare de producţie şi deservire.

Rezultatele acţiunii de îmbunătăţire a organizării conducerii producţiei trebuie să se concretizeze în final într-o organigramă raţională şi eficace, însoţită de un regulament de organizare şi funcţionare a întreprinderii, care să cuprindă delimitarea şi determinarea exactă a atribuţiilor şi răspunderilor pentru fiecare treaptă ierarhică, compartiment, funcţie şi salariat în parte. În acest mod, se vor preciza elementele care să asigure exercitarea sarcinilor de control ce revin fiecărei trepte ierarhice din structura organizatorică a întreprinderii, în vederea aplicării corecte a deciziilor şi a îndeplinirii în cele mai bune condiţii a sarcinilor de muncă.

Pentru obţinerea acestor rezultate, colectivul însărcinat cu organizarea ştiinţifică a producţiei trebuie să ia în considerare şi unele aspecte psihologice, legate de rutină. În multe întreprinderi, mai ales din cele vechi, sînt create obiceiuri, s-au emis decizii care se aplică de ani de zile, s-au adîncit canale de acces între treptele ierarhice, s-au statornicit relaţii de colaborare între compartimente, bazate pe relaţii între persoane. Colectivul trebuie să trieze şi să reţină elementele pozitive care s-au verificat cu ocazia analizei, dar trebuie în acelaşi timp să se detaşeze de situaţia actuală şi să privească cu obiectivitate defectele şi insuficienţele organizării. Numai în acest mod, colectivul întreprinderii şi în primul rînd conducerea acesteia va reuşi să ridice organizarea producţiei din industria chimică la nivelul ţărilor avansate, contribuind astfel într-o măsură tot mai mare la dezvoltarea întregii economii naţionale.

Acţiune pentru organizarea ştiinţifică a producţiei şi a muncii

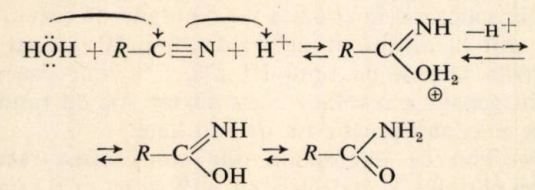
În cadrul Ministerului Industriei Chimice a luat fiinţă un colectiv de specialişti pentru coordonarea şi îndrumarea acţiunii de organizare ştiinţifică a producţiei şi a muncii în întreprinderile din sector. Din acest colectiv, condus de un adjunct al ministrului, fac parte specialişti din direcţiile generale, institutele de cercetări şi proiectări. Noul colectiv are ca sarcini: stabilirea obiectivelor organizării ştiinţifice a producţiei şi a muncii în unităţile din industria chimică, instruirea colectivelor din întreprinderi care se ocupă cu această problemă, analizarea activităţii din sector pe această linie, întocmirea unui plan de măsuri pentru perioada pînă în anul 1970. Colectivul de coordonare şi îndrumare este sprijinit de un colectiv format de specialişti de la Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere şi institutele de cercetări şi proiectări, care întocmeşte documentarea teoretică şi aplicativă în acest domeniu.

De remarcat că în industria chimică există pînă în prezent 10 unităţi-etalon în probleme de organizare ştiinţifică a producţiei şi a muncii, printre care se numără combinatele chimice de la Borzeşti, Făgăraş, Tîrnăveni, Combinatul chimico-metalurgic din Baia-Mare, Uzina de anvelope « Danubiana » — Bucureşti ş.a. S-a hotărît ca la fiecare din acestea să activeze un specialist din aparatul central al sectorului care va urmări îndeaproape dezvoltarea acţiunii de organizare ştiinţifică a producţiei şi a muncii.

Gh. Vasiliu şi Fl. Cocu

SINTEZA FENILACETAMIDELOR α-ALCHILATE. II. HIDROLIZA α-ALCHILARILACETONITRILILOR CU ACID POLIFOSFORIC SAU CU APĂ OXIGENATĂ ÎN MEDIU SLAB ALCALIN

Hidroliza nitrililor pînă la stadiul de amidă cu ajutorul acizilor minerali tari este o metodă mult folosită pentru obţinerea amidelor respective:



(1)

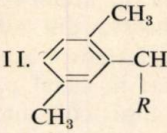
Randamentul reacţiei depinde de agenţii acizi folosiţi, de concentraţia lor şi, mai ales, de natura şi numărul substituenţilor legaţi de atomul de carbon din α. Astfel, pentru hidroliza arilacetonitrililor în amidele respective se foloseşte acidul clorhidric concentrat la 50—60°C, temperaturile mai ridicate favorizînd hidroliza pînă la acid [1].

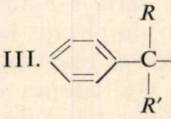
Utilizarea acidului sulfuric de concentraţii variind între 75 şi 96% dă rezultate bune atît la hidroliza unor α-alchilarilacetonitrili [2—4] cît şi a unor acetonitrili trisubstituiţi [5—11], însă uneori o parte din nitril hidrolizează pînă la acid, care poate deveni produs principal al reacţiei [11—13] sau se obţin numai produse solubile în apă [14, 15]. Efectele sterice exercită o influenţă deosebită asupra mersului hidrolizei acide a nitrililor. Astfel, sub acţiunea acidului sulfuric, α-izopropilfenilacetonitrilul duce exclusiv la amidă în condiţiile în care α-*n*-propilfenilacetonitrilul dă numai acidul [12]. Unii nitrili terţiari obţinuţi prin alchilarea α-metilfenilacetonitrilului [16, 17] şi a α-etilfenilacetonitrilului [18] cu halogenuri de butil şi amil nu au putut fi hidrolizaţi nici prin încălzire prelungită cu acid sulfuric de concentraţii 75—95%, cînd rezultă numai produse solubile în apă, nici prin încălzire cu acid fosforic 100% la 180°C [16]. Folosind amestec de acid sulfuric concentrat, acid acetic glacial şi apă s-a reuşit obţinerea unor randamente bune de amide ale nitrililor terţiari puternic împiedicaţi steric [19]. Relativ recent s-a realizat hidroliza nitrililor în amide cu acid polifosforic (APP) care a dat rezultate bune şi foarte bune atît în cazul nitrililor simpli [20], al cetonitrililor [21], cît şi al acetonitrililor di- şi trisubstituiţi [22].

Paralel cu obţinerea amidelor prin hidroliza acidă a nitrililor a fost aplicată cu rezultate bune şi metoda Radziszewski [23] de hidroliză a nitrililor în amide cu apă oxigenată în mediu slab alcalin. Pe această cale s-au obţinut mai ales amidele unor nitrili aromatici [24—26], heterociclici [27, 28] nesaturaţi [29—31] şi alifatici [32]. Lucrînd în condiţii speciale, această metodă a dat rezultate satisfăcătoare şi în cazul unor nitrili mult împiedicaţi steric [14, 33], dar în alte cazuri nu a dat rezultate [16, 34].

Paralel cu extinderea metodei cu acid polifosforic aplicate anterior [22], în această lucrare se studiază hidroliza cu apă oxigenată în mediu slab alcalin a unor nitrili care posedă grade diferite de împiedicare sterică realizate prin introducerea de diferiţi radicali în poziţia α faţă de funcţiune. Astfel s-a urmărit hidroliza cu acid polifosforic sau cu apă oxigenată în mediu slab alcalin a următoarelor tipuri de nitrili:

Tipul I. $C_6H_5-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CN$ $R = -(CH_2)_{n-1}-CH_3$ (n=1—8); *i*-C_3H_7, *sec*-C_4H_9, $C_6H_5CHCH_3$

Tipul II.  $R = -(CH_2)_{n-1}-CH_3$ (n = 1—6); *i*-C_3H_7, *sec*-C_4H_9

Tipul III.  $R = R' = CH_3$; $R = CH_3$; $R' = C_2H_5$

Ca şi fenilacetonitrilii de tipul I substituiţi în α cu radicali alchilici normali [22], α-*n*-alchil-2,5-dimetilfenilacetonitrilii (II) prin încălzire la 120—130°C cu o cantitate de circa 3 ori mai mare în greutate de acid polifosforic, sub agitare energică, se transformă în amidele respective cu randamente de 75—95%. Ca urmare a efectelor sterice mari, radicalii ramificaţi legaţi direct de carbonul din α faţă de funcţiunea nitril îngreuiază hidroliza acesteia cu APP, făcînd necesară prelungirea timpului de reacţie atît în cazul nitrililor din seria I [22] cît şi a celor din seria II.

Efectele sterice se manifestă foarte puternic la hidroliza nitrililor terţiari aşa cum s-a constatat în cazul α-metil-α-etilfenilacetonitrilului (III, $R = CH_3$; $R' = C_2H_5$). Aplicînd aceeaşi metodă la un nitril terţiar cu cerinţe sterice apropiate, dimetilfenilacetonitrilul (III, $R = R' = CH_3$) s-a obţinut amida cu randament de 70%.

Obţinerea amidelor nitrililor de tipul III prin hidroliză cu APP cu randamente atît de bune are o importanţă deosebită, mai ales dacă se ţine seamă de faptul că toate celelalte metode de transformare directă a nitrililor în amide au dat rezultate nesatisfăcătoare la hidroliza nitrililor de acest tip [16—18].

Deşi este cunoscută de foarte multă vreme metoda Radziszewski de hidroliză a nitrililor în amide cu apă oxigenată în mediu alcalin, nu a fost aplicată la hidroliza unor nitrili de tipurile I şi II,

ar la unii nitrili terţiari de tipul III a dat rezultate negative [16].

Totuşi, această metodă a permis hidroliza nitrilului *o*-toluic [25] a unor nitrili secundari [31, 33] şi chiar a unor nitrili terţiari [14] la care efectele sterice au o influenţă puternică. De aceea este interesant să se studieze comportarea unor nitrili din seriile I, II şi III la hidroliza cu apă oxigenată în mediu slab alcalin comparativ cu rezultatele obţinute prin hidroliza cu acid polifosforic.

Fenilacetonitrilii α-*n*-alchil-substituiţi (I, R = *n*-alchil) în soluţie de alcool sau acetonă prin tratare cu apă oxigenată 30%, la *p*H = 7,5—8 se transformă în amidele corespunzătoare cu randamente de peste 70% prin încălzire timp de 3—4 ore la 60°C. În condiţii similare, nitrilii substituiţi cu radicalul izopropil (I, R = *i*-C_3H_7) şi butil secundar (I, R = *sec*-C_4H_9) dau amidele cu randamente de 60 şi respectiv 68%. Nitrilii de tipul II se transformă în amide cu randamente mai mici, ceea ce indică o influenţă sterică mare a metilului din orto, care se adaugă aceleia a substituentului alchilic din α. Prezenţa unor substituenţi ramificaţi, ca izopropilul (II, R = *i*-C_3H_7) şi *sec*-butilul (II, R = *sec*-C_4H_9) la carbonul din α micşorează foarte mult reactivitatea funcţiunii nitril, astfel că randamentul scade la 27%. În această serie randamentele în amidă la hidroliza cu apă oxigenată sînt mult mai mici decît la hidroliza acelorași nitrili cu APP, aşa cum se poate observa din tabela 1. Dintre nitrilii terţiari de tipul III, hidroliza cu apă oxigenată a dus la amidă numai în cazul primului termen (III, $R = R' = CH_3$), însă cu randament relativ mic. Nitrilii terţiari din seria α-*n*-butilfenilacetonitrilului nu au putut fi hidrolizaţi în amidele corespunzătoare, confirmîndu-se observaţiile lui Goerner şi Workman [16] asupra dificultăţilor întîmpinate la hidroliza unor astfel de nitrili. Încercările efectuate pentru hidroliza α-metil-α-*n*-butilfenilacetonitrilului (III, $R = CH_3$; $R' = n$-C_4H_9), α-etil-α-*n*-butilfenilacetonitrilului (III, $R = C_2H_5$; $R' = n$-C_4H_9) şi α-*n*-octil-α-*n*-butilfenilacetonitrilului (III, $R = n$-C_8H_{17}; $R' = n$-C_4H_9) nu au dus la amide, ci s-au recuperat nitrilii introduşi în reacţie. Din aceste rezultate reiese clar că reactivitatea nitrililor studiaţi la hidroliza cu apă oxigenată în mediu slab alcalin scade pe măsură ce cresc cerinţele sterice ale radicalului legat de funcţiunea nitril, devenind practic nulă în cazul nitrililor terţiari (III) substituiţi în α cu radicali alchilici superiori.

Studiile cinetice efectuate de Wiberg [24] asupra obţinerii benzamidei din benzonitril cu apă oxigenată şi lucrările mai recente ale lui Payne şi colaboratorii [28, 29] au stabilit următorul mecanism pentru această reacţie:

$$R{-}C{\equiv}N + HO_2^- \xrightarrow[\text{încet}]{} R{-}C(=N^-){-}O{-}OH \xrightarrow[-OH^-\ \text{rapid}]{+H_2O} \rightarrow R{-}C(=NH){-}OOH \quad (2)$$

$$R{-}C(=NH){-}OOH + H_2O_2 \rightarrow R{-}C(=O){-}NH_2 + O_2 + H_2O \quad (3)$$

Admiţînd acest mecanism, în care primul stadiu al reacţiei, atacul nucleofil al anionului hidroperoxid asupra funcţiunii nitril, este determinant de viteză, este de aşteptat ca hidroliza cu apă oxigenată a nitrililor, ca şi hidroliza alcalină să depindă foarte mult de efectele sterice ale radicalului de care este grefată funcţiunea. Importanţa acestor efecte este confirmată de rezultatele obţinute şi redate în această lucrare, la hidroliza cu apă oxigenată a nitrililor de tipurile I, II şi III, cît şi de rezultatele altor autori [14, 16, 34]. Anionul hidroperoxid fiind mai voluminos decît anionul oxidril, atacul său asupra funcţiunii nitril va fi însoţit de forţe de repulsie mai mari şi, prin urmare, efectele sterice se vor manifesta mai puternic la hidroliza cu apă oxigenată decît la hidroliza alcalină. Această deosebire de comportare este mai vizibilă din punct de vedere calitativ la hidroliza unor nitrili mult împiedicaţi steric de tipul II şi mai ales la nitrilii terţiari de tipul III. Astfel, în timp ce hidroliza alcalină în condiţii mai energice dă rezultate bune atît la nitrilii secundari de tipul II [35] cît şi la nitrilii terţiari de tipul III [36, 37], hidroliza cu apă oxigenată a nitrililor acestora are loc cu randamente mici sau practic nu dă rezultate.

Deosebit de interesantă este compararea rezultatelor obţinute la hidroliza cu APP şi cu apă oxigenată a celor doi diastereoizomeri — eritro şi treo— ai 2,3-difenilbutironitrilului. Astfel, eritro-2,3-difenilbutironitrilul prin hidroliză cu acid polifosforic duce numai la o amidă al cărei punct de topire (196—197°C) concordă cu cel obţinut de alţi autori pentru eritro-2,3-difenilbutiroamidă preparată din clorura acidă respectivă şi hidroxid de amoniu concentrat (193 [38] şi 193—193,5°C [39]) sau prin alchilarea fenilacetamidei cu clorură de α-feniletil în prezenţa amidurii de sodiu (punct de topire 200—201°C) [40].

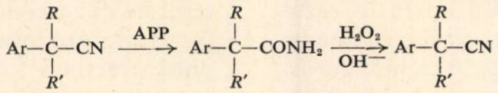
Treo-2,3-difenilbutironitrilul, prin hidroliză cu acid polifosforic, duce exclusiv la un produs al cărui punct de topire (124—125°C) diferă foarte mult de cel găsit de alţi autori pentru treo-2,3-difenilbutiramidă (173—174°C) [38, 40]. Atît produsul de hidroliză a eritro-2,3-difenilbutironitrilului cît şi produsul de hidroliză a treo-2,3-difenilbutironitrilului prezintă benzile de absorbţie în infraroşu caracteristice amidelor primare. Astfel, în ambele amide este prezentă o bandă de absorbţie intensă la 1 665 cm^{-1}, cunoscută sub numele de bandă amidă I al cărei caracter dominant este determinat de vibraţia de valenţă C = O [41, 42]. Produsul de hidroliză a eritro-nitrilului prezintă o a doua bandă mai puţin intensă la 1 608 cm^{-1}, iar produsul de hidroliză a treo-nitrilului la 1 610 cm^{-1}, ambele fiind situate în regiunea 1 580—1 650 cm^{-1} [41, 43] caracteristică pentru banda amidă II*. Aceste frecvenţe se atribuie vibraţiei de deformare simetrice NH [42]. Vibraţia de deformare asimetrică NH se manifestă prin apariţia unei benzi de absorbţie la 810 cm^{-1} pentru eritro-amidă şi respectiv la 800 cm^{-1} pentru treo-amidă. Ambele produse de hidroliză prezintă o bandă de absorbţie de intensitate medie la 1 412 cm^{-1} care apare constant în spectrele amidelor primare în regiunea 1 399—1 418 cm^{-1} [44] şi nu se remarcă în spectrele amidelor secundare şi terţiare [41].

---

* Spectrele IR au fost efectuate la Combinatul chimic-Borzeşti de Simona Bădilescu.

Tabela 1

HIDROLIZA ARILACETONITRILILOR α-ALCHILAŢI CU ACID POLIFOSFORIC SAU CU APĂ OXIGENATĂ ÎN MEDIU SLAB ALCALIN



Nr. crt.	Ar	R	R′	Metoda cu APP*			Metoda cu H_2O_2		
				randament, %	p.t., °C	timp de reacţie, h	randament, %	p.t., °C	p.t. mixt, °C
1	C_6H_5	CH_3	H	83	95—95	1,5	73	95	95,5
2	C_6H_5	C_2H_5	H	87	82	1,5	71	82,5	82
3	C_6H_5	n-C_3H_5	H	96,6	83—84	2	70,7	83—84	83
4	C_6H_5	n-C_4H_9	H	88	96—97	2	73,3	95—96	96
5	C_6H_5	n-C_5H_{11}	H	73,5	100	2	—	—	—
6	C_6H_5	n-C_6H_{13}	H	80	87—88	2	—	—	—
7	C_6H_5	n-C_7H_{15}	H	77	89	2	—	—	—
8	C_6H_5	n-C_8H_{17}	H	85	88	2	68,5	88,5	88
9	C_6H_5	i-C_3H_7	H	79	99—101	3	63,5	99—100	99
10	C_6H_5	sec-C_4H_9	H	73	111—112	3	68	112	111
11	C_6H_5	$C_6H_5CHCH_3$**	H	65,5	196—197	3	62	180—185****	197
12	C_6H_5	$C_6H_5CHCH_3$***	H	83,3	124—125	3	71,4	140—145****	126
13	$2,5(CH_3)_2C_6H_3$	CH_3	H	95	133	1,5	45,2	135	134
14	$2,5(CH_3)_2C_6H_3$	C_2H_5	H	92	114—115	2	58,9	115	115
15	$2,5(CH_3)_2C_6H_3$	n-C_3H_7	H	82	129	2	48,7	131	129
16	$2,5(CH_3)_2C_6H_3$	n-C_4H_9	H	83,3	96	2	54,6	95—97	96
17	$2,5(CH_3)_2C_6H_3$	n-C_5H_{11}	H	84,2	99	2	—	—	—
18	$2,5(CH_3)_2C_6H_3$	n-C_6H_{13}	H	73	98	2	—	—	—
19	$2,5(CH_3)_2C_6H_3$	i-C_3H_7	H	—	—	—	34,1	145	—
20	$2,5(CH_3)_2C_6H_3$	sec-C_4H_9	H	—	—	—	27,5	172	—
21	C_6H_5	CH_3	CH_3	62,5	160	3	54,2	161	160
22	C_6H_5	CH_3	C_2H_5	77	75	5	—	—	—

* Amidele 1—10 au fost obţinute prin această metodă anterior [22]. ** Eritro-diastereoizomerul. *** Treo-diastereoizomerul. **** Amestec de eritro- şi treo-amide.

În ambele produse, la 3415 cm^{-1} apare frecvența νNH sim. Frecvența caracteristică pentru νNH asociat din regiunea 3050—3200 cm^{-1} [43] apare în cazul eritro-amidei la 3180 cm^{-1}, iar în cazul treo-amidei la 3195 cm^{-1}, acestea fiind însoțite în ambele cazuri de o bandă mai slabă, care apare la 3310 cm^{-1}. La aceste absorbții, caracteristică pentru amidele asociate intramolecular [41] apare o diferență mică la νNH asociat, ceea ce poate fi dovada unui mod puțin diferit de asociere. În ansamblu, spectrele celor doi compuși sînt foarte asemănătoare și conțin frecvențele caracteristice amidelor primare: banda amidă I (νCO) la 1665 cm^{-1}, banda amidă II la 1608 și respectiv la 1610 cm^{-1} și banda amidă III la 1412, și respectiv 810 și 800 cm^{-1}.

Prezența grupării amidice — $CONH_2$ în cele două produse de hidroliză cu APP fiind astfel dovedită, rezultă că compusul cu punct de topire 125°C obținut la hidroliza cu APP a treo-2,3-difenilbutironitrilului este treo-amida corespunzătoare. Aceasta s-a dovedit pe cale chimică prin deshidratarea amidei cu punct de topire 125°C cu $SOCl_2$ în benzen anhidru cînd s-a obținut treo-2,3-difenilbutironitrilul identic cu cel introdus în reacția de hidroliză.

În cazul hidrolizei eritro-2,3-difenilbutironitrilului prin metoda cu apă oxigenată s-a obținut un produs cu p.t. 180—185°C, care, după două-trei recristalizări din etanol și una din toluen-ciclohexan, duce la un produs cu p.t. = 193°C, identic cu cel obținut prin hidroliza cu APP (amestecul lor nu dă depresiune a punctului de topire). După concentrarea filtratelor rezultă o mică cantitate de produs cu p.t. = 124—125°C, care se dovedește a fi identic cu produsul obținut la hidroliza treo-2,3-difenilbutironitrilului cu APP (deoarece nu se constată depresiunea punctului de topire mixt).

Pornind de la treo-2,3-difenilbutironitril prin hidroliză cu apă oxigenată se obține un produs al cărui punct de topire (171—172°C) concordă cu cel obținut de alți autori pentru treo-2,3-difenilbutiramidă [38, 40], însă este mult diferit de cel al produsului obținut prin hidroliza aceluiași nitril cu acid polifosforic (p.t. = 124—125°C). Prin cristalizări fracționate repetate din amestec alcool-apă (1 : 1) sau acetonă-apă (1 : 1) ale produsului cu p.t. = 171—172°C se obțin două fracțiuni: una cu p.t. = 125—126°C și Ita mai greu solubilă, cu p.t. = 193—194°C. Prin urmare, produsul acesta, considerat pînă în prezent drept treo-2,3-difenilbutiramidă [38, 40], este de fapt un amestec de doi compuși ale căror puncte de topire corespund, respectiv, cu cele ale produselor de hidroliză cu APP ale treo- și eritro-2,3-difenilbutironitrililor. Amestecul acelorași doi compuși dar în proporție diferită se obține și prin hidroliza cu apă oxigenată a eritro-2,3-difenilbutironitrilului. Aceste date duc la concluzia că produsul cu punct de topire înalt este eritro-2,3-difenilbutiramida, iar produsul cu p.t. = 125—126°C este treo-2,3-difenilbutiramida.

Comparînd rezultatele obținute prin cele două metode la hidroliza eritro- și treo-2,3-difenilbutironitrilului se constată că, în timp ce la hidroliza cu acid polifosforic se obțin amidele stereoizomere corespunzătoare cu păstrarea configurației, la hidroliza cu apă oxigenată în mediu slab alcalin se obțin amestecuri din cele două amide, așa cum se reprezintă în figura 1.

Deoarece hidroliza alcalină a unor nitrili optic activi avînd un hidrogen la carbonul din α este însoțită de racemizare, pentru obținerea produselor de hidroliză a acestor nitrili fără racemizare s-a recurs la hidroliza acidă cu $HCl—CH_3COOH$ (1 : 2) [38], acid sulfuric concentrat [11] sau amestec de acid sulfuric și acid acetic [39]. Hidroliza cu APP a eritro- și treo-2,3-difenilbutironitrililor confirmă, de asemenea, că în timpul reacției este implicată numai funcțiunea nitril, restul moleculei rămînînd neschimbat, astfel că se păstrează configurația nitrilului introdus în reacție chiar dacă acesta are un atom de hidrogen legat de atomul din α. În mod analog cu nitrilii optic activi, care se racemizează la hidroliza alcalină [38—40], [45], la hidroliza cu apă oxigenată a eritro- și treo-2,3-difenilbutironitrililor se constată, de asemenea, o izomerizare. Aceasta poate fi pusă fie pe seama unei epimerizări prealabile a nitrilului care ar avea loc sub acțiunea mediului slab alcalin după care molecula sa să intre în reacție cu apa oxigenată, fie se poate datora intervenției hidrogenului din α într-una din etapele reacției de hidroliză. Epimerizarea celor doi diastereoizomeri ai 2,3-difenilbutironitrilului are loc, dar în condiții mult mai drastice, prin tratare cu amidură de potasiu în amoniac lichid. În condițiile reacției cu apă oxigenată sub acțiunea mediului slab alcalin, practic nu se produce epimerizarea nitrilului înainte ca el să intre în reacție cu apa oxigenată. Astfel, dacă se efectuează reacția eritro-2,3-difenilbutironitrilului în ace-

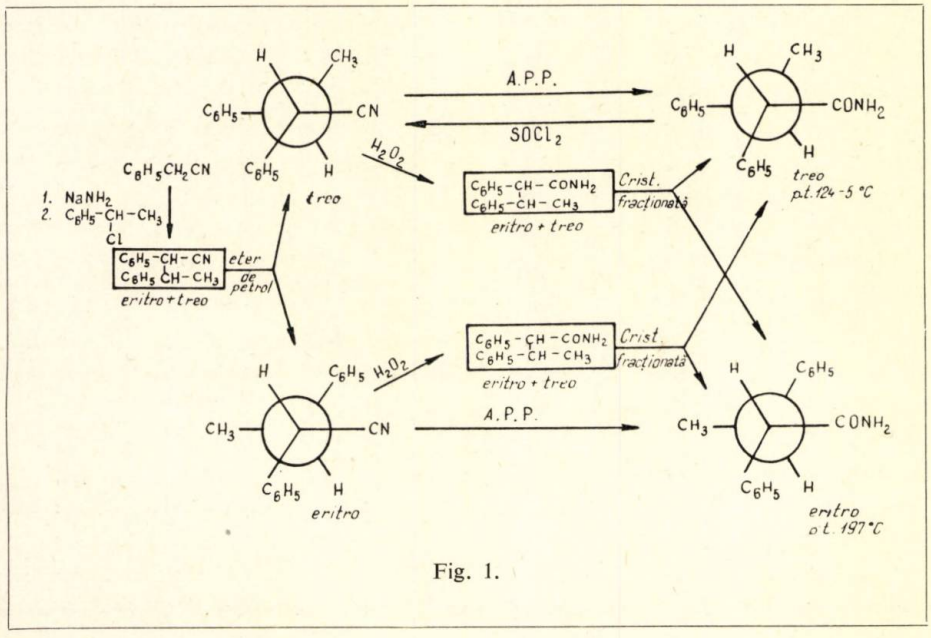


Fig. 1.

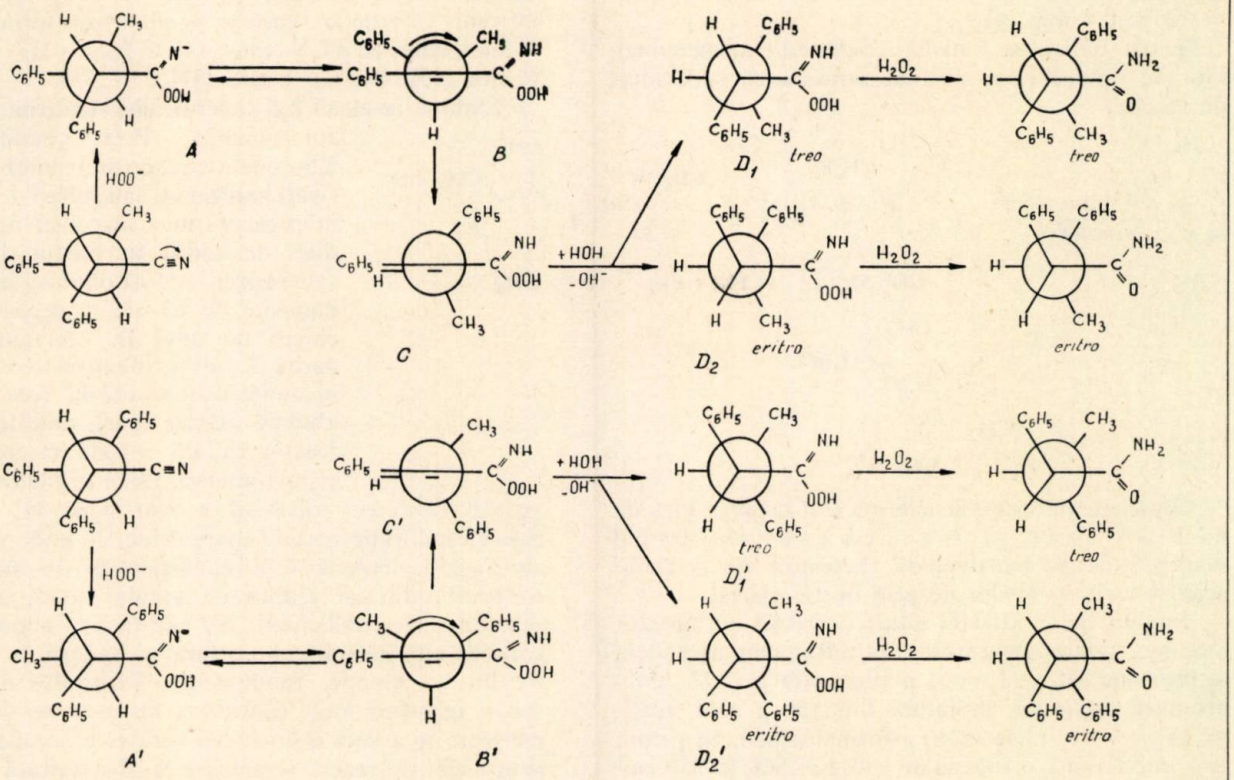


Fig. 2.

leaşi condiţii de *p*H şi mediu de reacţie, însă în absenţa apei oxigenate, nu se constată obţinerea izomerului treo, ceea ce arată că nu poate fi vorba de o epimerizare prealabilă a nitrilului în condiţiile acestei reacţii.

Pentru a explica epimerizarea care are loc la hidroliza acestor nitrili prin metoda cu apă oxigenată, este necesar să se admită participarea la reacţie a hidrogenului mobil legat de carbonul din α, aşa cum se arată în figura 2.

În urma atacului nucleofil al anionului hidroperoxid asupra funcţiunii nitril a celor doi diastereoizomeri eritro- şi treo ai 2,3-difenilbutironitrilului se obţin, respectiv, anionii *A* şi *A'*. Avînd un hidrogen activat la atomul de carbon din α, aceştia se transformă în carbanionii *B* şi *B'* prin migrarea acestui hidrogen la atomul de azot. Forţele de repulsie de nelegătură puternice care apar datorită apropierii mari dintre substituenţii voluminoşi din aceşti carbanioni duc la o rearanjare rapidă prin rotirea în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ (în sensul arătat de săgeţile din figura 2) la formele mai stabile *C* şi respectiv *C'*, în care repulsiile dintre substituenţii nelegaţi direct între ei sînt minime. Protonarea carbanionilor *C* şi *C'* sub acţiunea moleculelor de apă conform reacţiei (1) se poate face de o parte sau de alta a planului determinat de cei trei substituenţi legaţi de carbonul din α, astfel că rezultă doi acizi peroxicarboximidici avînd configuraţie eritro sau treo. Protonarea se va face, de preferinţă, prin partea cea mai puţin ocupată a spaţiului determinat de acest plan, adică prin partea opusă grupării fenil. Ca urmare, în produsul de reacţie va predomina, aşa cum se şi constată experimental, izomerul eritro, care, de altfel, este şi mai stabil din punct de vedere energetic. Formele obţinute în urma hidrolizei pentru eritro- şi treo-2,3-difenilbutiramidă se transformă apoi în conformerii lor mai stabili care conţin cei doi atomi de hidrogen în poziţia *trans* [46].

Probabil că o asemenea participare a hidrogenului legat de atomul de carbon din α are loc şi la hidroliza alcalină a nitrililor optic activi sau ai eritro- şi treo-2,3-difenilbutironitrililor, explicînd racemizarea şi, respectiv, epimerizarea acestora în cursul reacţiei.

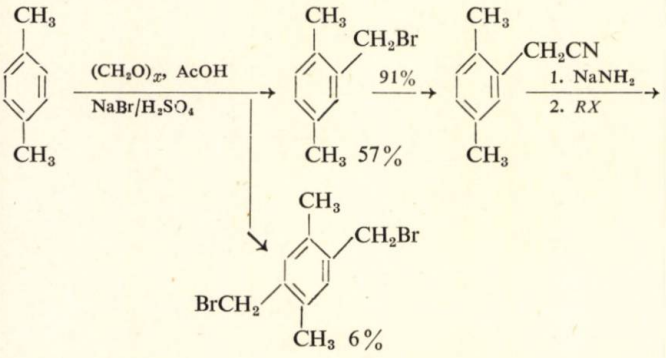
Partea experimentală

Prepararea şi purificarea alchilfenilacetonitrililor (I) a fost descrisă anterior [47].

Eritro- şi treo-2,3-difenilbutironitrilii (I, $R = C_6H_5{-}CHCH_3$) au fost preparaţi prin alchilarea fenilacetonitrilului cu clorură de α-feniletil sub acţiunea unei suspensii de amidură de sodiu în benzen anhidru. După prelucrarea în mod obişnuit a amestecului de reacţie se obţine amestecul de izomeri eritro- şi treo- care distilă la 164—166°C/4 mm Hg. Prin tratarea acestui amestec cu eter de petrol prin metoda descrisă de H a u s e r şi colaboratorii [48, 49] se obţine eritro-2,3-difenilbutironitrilul cu p.t. = 133°C (132—133°C [48, 49], 133°C [38]), iar prin fracţionarea în vid a filtratului se obţine treo-2,3-difenil-

butironitrilul cu p.t. = 164°C/4 mm Hg (p.f. = = 125°C/0,4 mm [48]).

Pentru obținerea α-alchil-2,5-dimetilfenilacetonitrililor de tipul II, s-a efectuat următoarea succesiune de reacții:

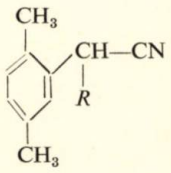


Bromometilarea *p*-xilenului s-a realizat prin metoda lui Kubiczek și Neugebauer [50] tratînd *p*-xilenul cu p-formaldehidă, bromură de sodiu și acid sulfuric în mediu de acid acetic glacial.

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator mecanic, pîlnie picurătoare și refrigerent ascendent se introduc 318 g (3 moli) *p*-xilen, 400 g (3,85 moli) bromură de sodiu, mojarată fin, 150 g acid acetic glacial și 103 g (3,45 moli) *p*-formaldehidă. Se picură apoi sub agitare o soluție de 650 g H_2SO_4 în 350 cm^3 acid acetic glacial, timp de $2^1/_2$ ore. Se continuă apoi agitarea încă 3 ore la 80°C după care amestecul de reacție se lasă să se răcească la temperatura camerei. Se extrage apoi cu 3 × 400 cm^3 benzen, straturile benzenice reunite se spală de două ori cu apă, apoi cu o soluție saturată de $NaHCO_3$ și din nou cu apă. Stratul organic se usucă pe $MgSO_4$ anhidru, se filtrează într-un balon de distilare și se îndepărtează benzenul. Prin fracționarea în vid a lichidului rămas în balon se obțin 340 g (randament 57%) derivat monobromometilat sub forma unui lichid incolor, puternic lacrimogen, cu p.f. = 124—126°C/12 mm Hg.

În balonul de distilare rămîne un produs solid prin a cărui recristalizare din benzen se obțin 33,5 g (randament 6% față de *p*-xilenul introdus în reacție) cristale aciculare cu p.t. = 157°C de derivat bisbromometilat al *p*-xilenului.

Sinteza 2,5-dimetilfenilacetonitrilului. Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic și pîlnie picurătoare se dizolvă 105 g (1,6 moli) cianură de potasiu în cantitatea minimă posibilă de apă și se adaugă apoi 500 cm^3 alcool etilic. Se introduc apoi din pîlnia picurătoare 300 g (1,51 moli) bromură de 2,5- dimetilbenzil în porțiuni mici și sub agitare continuă. Are loc o reacție exotermă care menține la reflux amestecul de reacție timp de 2 ore. Se continuă agitarea încă o oră la temperatura camerei, apoi se filtrează amestecul de reacție pentru separarea precipitatului de bromură de sodiu, iar filtratul se supune distilării pentru a îndepărta cea mai mare parte a alcoolului. După răcire, lichidul rămas în balonul de distilare se extrage cu 3 × 200 cm^3 cloroform și se usucă pe clorură de calciu anhidră extrasele cloroformice reunite. După îndepărtarea cloroformului prin distilare la presiune normală, se pistilă în vid nitrilul. Se obțin 190 g 2,5-dimetilfenilacetonitril (randament 91% față de bromometilatul introdus în reacție), care se prezintă sub forma unui lichid incolor cu p.f. = 146—147°C/20 mm Hg (118°C/ 6 mm [13], 143°C/19 mm [51]).



Sinteza α-alchil-2,5-dimetilfenilacetonitrililor (II, R = alchil). Prin condensarea 2,5-dimetilfenilacetonitrilului cu derivați halogenați sau sulfați de alchil în prezența unei suspensii de amidură de sodiu în mediu de eter sau benzen au fost obținuți cu randamente de 63—77% derivații alchilați de tipul II. Efectuînd sodarea 2,5-dimetilfenilacetonitrilului în condiții obișnuite la rece și în absență de gaz inert, amestecul de reacție capătă repede o colorație vișinie-intensă. Dacă se adaugă însă nitrilul după ce solventul a fost adus la reflux, această colorație nu mai apare deloc, de unde rezultă că apariția culorii este condiționată de acțiunea oxigenului din aer asupra derivatului sodat al 2,5-dimetilfenilacetonitrilului. Se constată că atunci cînd sodarea este însoțită de coloratia intensă a amestecului de reacție, randamentul în produs alchilat scade, crescînd mult cantitatea de produse de polimerizare cu aspect rășinos. Micșorarea randamentului prin astfel de reacții secundare a fost evitată menținînd continuu la reflux amestecul de reacție încă dinaintea adăugării nitrilului și pînă la sfîrșitul reacției.

Într-un balon de 250 cm^3 cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent ascendent, pîlnie picurătoare și agitator mecanic, se introduc 150 cm^3 eter sau benzen anhidru și 10 g (0,25 moli) amidură de sodiu fin mojarată. Se aduce amestecul de reacție la reflux și apoi se adaugă cu picătura sub agitare continuă 29 g (0,2 moli) 2,5-dimetilfenilacetonitril. După ce adăugarea s-a terminat, se refluxează amestecul de reacție încă o oră cu agitare energică și se adaugă apoi încet din pîlnia picurătoare 0,2 moli bromură de alchil sau 0,1 moli dialchilsulfat. Se refluxează după aceea o oră, se răcește la temperatura camerei și se toarnă cu atenție în 150 cm^3 apă rece. Se separă stratul organic, iar stratul apos se extrage încă cu 2 × 100 cm^3 eter sau benzen. Straturile organice reunite se spală cu apă, apoi cu acid clorhidric concentrat, din nou cu apă, apoi cu o soluție de $NaHCO_3$ și, în final, cu apă. După uscare pe $CaCl_2$ sau $MgSO_4$ anhidru și îndepărtarea solventului, se fracționează în vid nitrilul, folosind o coloană Vigreux eficace. α-Alchil-2,5-dimetilfenilacetonitrilii se prezintă sub formă de lichide incolore, uleioase, cu miros pătrunzător. Constantele fizice ale nitrililor și randamentele cu care au fost obținuți sînt prezentate în tabela 2.

Nitrilii terțiari de tipul III au fost obținuți prin condensarea α-alchilfenilacetonitrililor cu halogenuri de alchil sub acțiunea amidurii de sodiu în eter sau benzen anhidru.

α-Metil-α-*n*-butilfenilacetonitrilul (III, $R = CH_3$ $R' = n\text{-}C_4H_9$) a fost obținut prin alchilarea a 25 g (0,19 moli) α-metilfenilacetonitril cu 26 g (0,19 moli) bromură de *n*-butil în prezența a 10 g (0,25 moli) amidură de sodiu în mediu de benzen anhidru.

Se obțin 20 g (randament 56,3%) lichid incolor distilat la 114—115°C/4mm Hg (97—107°C/2 mm Hg [16]).

α-Etil-α-*n*-butilfenilacetonitrilul (III, $R = C_2H_5$, $R' = n\text{-}C_4H_9$) a fost obținut, în mod analog, cu randament de 63,4%, prin acțiunea bromurii de *n*-butil asupra α-etilfenilacetonitrilului în prezența amidurii de sodiu în benzen anhidru. Se prezintă sub formă de lichid incolor care distilă la 112—115°C/2 mm Hg (127—128°C/5 mm [18]).

α-Metil-α-*n*-octilfenilacetonitrilul (III, $R = CH_3$, $R' = n\text{-}C_8H_{17}$) s-a obținut prin alchilarea a 25 g (0,19 moli) metilfenilacetonitril cu 37 g (0,19 moli) bromură de *n*-octil sub acțiunea a 10 g (0,25 moli) amidură de sodiu în benzen anhidru. Se obține cu un randament de 65,6% un lichid incolor care distilă la 155—156°C/3 mm Hg. $N_{calc}\% = 5{,}76$; $N_{găsit}\% = 5{,}88$.

Tabela 2

ALCHIL-2,5-DIMETILFENILACETONITRILI $2,5\text{-}(CH_3)_2C_6H_3\text{—}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{—}CN$

R	T.f., °C/mmHg	n_D^{20}	Randament, %	N% nitril		N% amidă	
				calculat	găsit	calculat	găsit
CH_3	102/5	1,5202	67	8,80	8,92	7,91	7,80
C_2H_5	108/5	1,5165	75	8,09	8,16	7,33	7,24
$n\text{-}C_3H_7$	110/5	1,5142	53	7,49	7,36	6,83	6,68
$n\text{-}C_4H_9$	121/5	1,5120	77,1	6,93	6,81	6,39	6,45
$n\text{-}C_5H_{11}$	138—9/5	1,5082	63	6,51	6,44	6,01	5,88
$n\text{-}C_6H_{13}$	155—7/7	1,5058	74	6,11	5,99	5,66	5,57
$i\text{-}C_3H_7$	109/5	1,5162	70	7,49	7,63	6,83	7,75
$sec\text{-}C_4H_9$	115/5	1,5150	82	6,93	7,08	6,39	6,22

Hidroliza nitrililor cu acid polifosforic. Amestecul de 0,1 moli α-alchilarilacetonitril de tipul I sau II cu o cantitate de 3—4 ori mai mare în greutate de acid polifosforic se agită energic la 130—140°C timp de 2—3 ore. La sfîrșitul acestui interval, amestecul de reacție nu trebuie să separe la suprafață un strat uleios de nitril nici prin menținere îndelungată la temperatura camerei. Prin descompunerea cu apă și gheață a amestecului de reacție răcit precipită amida care se filtrează, se spală pe filtru cu o soluție de $KHCO_3$ 10% și apoi cu apă. Prin recristalizare din benzină de extracție sau din alcool-apă se obțin cu randamente de 75—95% amidele ale căror constante fizice sînt înscrise în tabela 1.

Hidroliza eritro-2,3-difenilbutironitrilului cu APP. Amestecul de 5,5 g eritro-2,3-difenilbutironitril și 56 g acid polifosforic se agită energic timp de 2 ore la 135—140°C. În timpul reacției, în partea superioară a balonului de reacție apar cristale albe aciculare de nitril sublimat (p.t. = 132°C). După răcire, la temperatura camerei, amestecul de reacție se descompune cu apă și gheață, se extrage repetat cu cloroform, se spală stratul organic cu o soluție 10% de $KHCO_3$ și din nou cu apă, apoi se usucă pe $MgSO_4$ anhidru.

După filtrare și după îndepărtarea solventului prin distilare, se recristalizează solidul rămas în balon din benzen cu puțin cloroform și se obțin 3,9 g (randament 65,5%) eritro-2,3-difenilbutiramidă cu p.t. = 197°C (200—201°C [40]; 193°C [38]; 193—193,5°C [39]).

Spectrul IR al acestei amide efectuat în nujol la un spectrofotometru UR — 10 prezintă următoarele frecvențe caracteristice, în cm^{-1}: 1 665 (νCO, banda amidă I), 1 608 (δNH_2, banda amidă II), 1 412 și 810 (banda amidă III), 3 180, 3 310 și 3 415 (νNH).

Hidroliza treo-2,3-difenilbutironitrilului cu APP. 5 g treo-2,3-difenilbutironitril în 50 g APP se agită energic la 130—140°C timp de 1,5 ore. Se răcește la temperatura camerei și se descompune amestecul de reacție vîscos cu apă și gheață sub agitare puternică Se filtrează produsul solid obținut și se spală cu apă, iar filtratul se neutralizează cu $KHCO_3$, obținîndu-se încă o porțiune de amidă. Se obțin 4,5 g (randament 83,3%) amidă brută care, prin recristalizare din toluen-ciclohexan (1 : 1), are p.t. = 125°C (173—174°C [38]).

Spectrul IR, νcm^{-1}: 1 665 (νC = 0, banda amidă I), 1 610 (δNH_2, banda amidă II), 1 412 și 800 (banda amidă III), 3 195, 3 310, 3 415 (νNH).

Hidroliza cu apă oxigenată. Reacția s-a realizat tratînd soluția de nitril în alcool metilic, alcool etilic sau acetonă cu un exces de apă oxigenată 30%, ajustînd *p*H-ul mediului de reacție la 7,5—8 prin adăugare de NaOH 6 n, în condițiile descrise de N o l l e r [25] pentru hidroliza *o*-tolunitrilului.

Modul de lucru

Într-un balon de 250 cm^3 prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 0,1 moli α-alchilarilacetonitril în circa 100 cm^3 alcool și 50 cm^3 H_2O_2 30%. Se adaugă apoi NaOH 6 n pînă la *p*H = 8. Se declanșează o reacție puternic exotermă care aduce amestecul de reacție la fierbere. După ce fierberea s-a terminat, se încălzește amestecul de reacție 1—2 ore la 60°C. Se mai adaugă apoi încă 50 cm^3 H_2O_2 30%, păstrînd *p*H-ul în intervalul menționat prin adăugare de NaOH 6 n și se încălzește din nou 1—2 ore la 60°C. Se neutralizează apoi amestecul de reacție cu H_2SO_4 5% și se distilă cea mai mare parte a alcoolului. La răcire, precipită amida care se separă prin filtrare. În cazul nitrililor cu efecte sterice mai mari, care se transformă cu randamente mici în amide (II, $R = i\text{-}C_3H_7$, $sec\text{-}C_4H_9$ sau la nitrilii terțiari), cea mai mare parte a amidei obținute se găsește dizolvată în nitrilul nereacționat și nu cristalizează nici la răcire puternică. În aceste cazuri se extrage repetat amestecul de reacție cu cloroform și apoi se separă nitrilul prin distilare în vid. Urmele de nitril care însoțesc întotdeauna amidele obținute prin această metodă se îndepărtează efectuînd o recristalizare din benzină de extracție (căreia i se adaugă uneori și puțin benzen) în care nitrilul este solubil, iar amida este practic insolubilă la rece.

Constantele fizice și randamentele amidelor obținute prin această metodă sînt date în tabela 1.

Hidroliza eritro-2,3-difenilbutironitrilului cu apă oxigenată. Se dizolvă 0,01 moli nitril în 100 cm^3 metanol și se tratează cu 10 cm^3 apă oxigenată 30%,

după care se aduce la pH = 8, prin adăugare de NaOH 6 n. Se încălzește apoi o oră pe baie de apă și se adaugă încă 10 cm³ H_2O_2 30%. După alte 2 ore de încălzire la 60°C se distilă o parte din solvent, iar la răcire precipită amida cu p.t. = 180—185°C. Recristalizarea din etanol duce la un produs cu p.t. = 186—192°C, care, prin recristalizare din toluen-ciclohexan (1 : 1), dă eritroamida cu p.t. = 193°C. Aceasta nu dă depresiune a punctului de topire cu eritro-2,3-difenilbutiramida obținută prin metoda cu APP. După îndepărtarea solventului din filtrat se obține o mică cantitate de cristale cu p.t. = 117—118°C. După recristalizare din alcool-apă (1 : 1) acestea dau p.t. = 124—125°C identic cu al treo-2,3-difenilbutiramidei obținute prin hidroliză cu APP. Nu se constată depresiune a punctului de topire mixt al acestora.

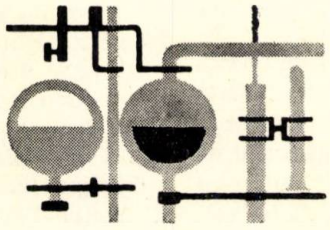
Hidroliza treo-2,3-difenilbutironitrilului cu H_2O_2. În condiții similare, pornind de la 4,5 g (0,02 moli) treo-nitril în soluție metanolică prin tratare cu 2×20 cm³ H_2O_2 30% la pH = 8 după 4 ore de încălzire la 60°C se obțin 3,5 g (randament 71,4%) amidă cu p.t. = 140—145°C. Prin trei cristalizări fracționate din alcool-apă sau acetonă-apă (1 : 1) se obțin două fracțiuni, una cu p.t. = 193°C și alta cu p.t. = 126°C în cantități aproximativ egale. Prima se dovedește a fi eritro-2,3-difenilbutiramidă (nu dă depresiune a punctului de topire 195°C cu eritroamida obținută prin metoda cu APP), iar a doua—treo-2,3-difenilbutiramidă (p.t. mixt 126°C cu treoamida obținută prin hidroliză cu APP nu are depresiune).

Deshidratarea treo-2,3-difenilbutiramidei. Soluția de 1 g (0,0042 moli) treo-2,3-difenilbutiramidă (p.t. = 125°C) se tratează cu 1,19 g (0,01 moli) $SOCl_2$ în 25 cm³ benzen anhidru și se încălzește pe baia de apă la 80°C timp de 4 ore. Se introduc apoi 20 cm³ apă rece, se alcalinizează cu KOH 50%, se separă stratul organic, iar stratul apos se extrage cu încă 2 × 25 cm³ benzen. Straturile benzenice reunite se spală cu apă pînă la mediu neutru și apoi se usucă pe $CaCl_2$ anhidră. După îndepărtarea solventului se obțin 0,73 g treo-2,3-difenilbutironitril cu $n_D^{20} = 1{,}5647$ ([48] n_D^{25} = = 1,5632).

Bibliografie

1. Wenner, W. În: J. Org. Chem. **15**, 1950, p. 548.
2. Jullien, P. și Kayser, F. Bull. Soc. Chim. France 5, nr. 4, 1937, p. 700.
3. Gonzales, M. J., Patent span. 233878, 1957; C.A. **52**,1958, 2 961 h.
4. Venus-Danilova, F. D., Bolșukin, A. I. În: J. Gen, Chem. U.R.S.S. 7, 1937, p. 2 823—2 830; C.A, **32**, 1938, p. 2 925.
5. Cope, A. C., Foster, T. T. și Towle, P. H. În: J. Am. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 3 929—3 935.
6. Salmon Legagneur, F. și Neveu, C. Bull. Soc. Chim. France 5, 1953, p. 70—75.
7. Murayama, M., Pharm. Bull. (Tokyo), **6**, 1958, p. 186—194.
8. Sarel, S., și Newman, M. S. În: J. Am. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 5 418.
9. Sperber, N., Papa, D. și Schwenck, F. În: J. Am. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 3 091—3 094.
10. Whatley, W. B., Minor, M. F. și colab. În: J. Org. Chem. **17**, 1952, p. 770.
11. Whatley, W. B., Minor, M. F. și colab. În: J. Org. Chem. **19**, 1954, p. 794.
12. Overberger, C. G. și Tanner, D. În: J. Am. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 369.
13. Akin, R. B., Stamatoff, G. S. și Bogert, H. T. În: J. Am. Chem. Soc., **59**, 1937, p. 1 271.
14. Schwachhoffer, G. și Chopin, J. În: Bull. Soc. Chim. France, 1962, p. 835.
15. Huang, R. L. și Kum-Tatt, Lee. În: J. Chem. Soc., 1954, p. 2 570.
16. Goerner, G. L. și Workman, W. R. În: J. Org. Chem , **19**, 1954, p. 37.
17 Jacobs, R. L. și Goerner, G. L. În: J. Org. Chem., **21**, 1956, p. 837.
18. Goerner, G. L. și Holzschuh, A. A. În: J. Org. Chem. **23**, 1958, p. 1 346.
19. *** Pantent fr. 1349607, 1964; C. A. **60**, 1964, 14 455 c.
20. Snyder, H. R. și Elston, C. T. În: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 3 039.
21. Hauser, C. R. și Eby, C. J. În: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1957, 1957 p. 725.
22. Cocu, F. În: Rev. Chim. **17**, nr. 12, 1966, p. 740.
23. Radzidewski, B. În: Ber. **18**, 1 885, p. 355.
24. Wiberg, K. B. În: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 3 961.
25. Noller, C R. Org. Synth Col , II, 1943, p. 586.
26. Buck, J. S. și Ide, W. S. Org. Synth. Col., II, 1943, p. 44.
27. Nesmeianov, A. N., Perevalova, E. G., Lurieva, L. P. și Kakurina, L. N. Izv. Akad. Nauk SSSR, 1964, p. 1 897.
28. Payne, G. B. În: J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 668.
29. Payne, G. B. și Williams, P. H. În: J. Org. Chem., **26**, 1961, p. 651.
30. Murray, J. V. și Clocke, J. B. În: J. Am. Chem. Soc., **56**, 1934, p. 2 749.
31. Mousseron, M. și Winternitz, F. Bull. Soc. Chim., France, **79**, 1948.
32. Willey, R. H. și Morgan, H. S. În: J. Org. Chem., **15**, 1950, p. 800.
33. Vulfson, N. S. și Vinograd, L. H. În: J. Obsc. Him., **29**, 1959, p. 2 692.
34. Vulfson, N. S. și Vinograd, L. H. În: J. Obsc. Him., **29**, 1959, p. 1 147.
35. Vasiliu, G. și Cocu, F. Hidroliza alcalină a unor α-*n*-alchil-2,5-dimetilfenilacetonitrili (sub tipar).
36. Cram, D. J. și Allinger, J. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 4 516.
37. Bonner, W. A. și Greenlee, T. W. În: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 3 336.
38. Plentl, A. A. și Bogert, M. T. În: J. Am. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 989.
39. Brasen, W. R. și Hauser, C. R. În: J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 395.
40. Meyer, R. B. și Hauser, C. R. În: J. Org. Chem., **26**, 1961, 1961, p. 3 696.
41. Avram, M. și Mateescu, Gh. Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică, Ed. tehnică, București, 1966. p. 498.
42. Babușkin, A. A., Bajulin, P. A., Korolev, F. A., Levșin, L. V., Prokofiev, V. K. și Striganov, A. R. Metodî spektralnovo analiza, Izdatelstvo Moskovskovo Universiteta, 1962, p. 259.
43. Nakanishi, K. Infrakrasnie spektrî i stroenie organiceskih soedinenii izd. « MIR », Moskva, 1965, p. 57, 190.
44. Pinchas, S., Samuel, D. și Weiss-Broday, M. În: J. Chem. Soc., **4**, 1961, p. 1 688.
45. Hauser, C. R. și Hoffenberg, D. S. În: J. Org. Chem., **20**, 1955, p. 1 448.
46. Randall, J. C., Vaulx, R. L., Hobbs, M. E. și Hauser, C. R. În: J. Org. Chem., **30**, 1965, p. 2 035.
47. Zăvoianu, D. și Cocu, F. În: Rev. Chim. **18**, nr. 1, 1967. p. 2.
48. Hauser, C. R. și Brasen, W. R. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 494.
49. Hauser, C. R., Lednicer, D. și Brasen, W. R. În: J. Am. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 4 345.
50. Kubiczek, G. și Neugebauer, L. În: Montatsh., **81**, 1950. p. 917. C.A. **45**, 1951, p. 4 211d.
51. Bardhan J. C. și Senghupta. S. C. În: J. Chem. Soc., 1932, p. 2 525.

Laboratorul de chimie organică Universitatea București.



A. Hilsenrath, R. Popescu, C. Suciu, P. Tomi şi Z. Coşocaru*

TRANSMETILAREA TOLUENULUI CU TRIMETILBENZENI ÎN FAZĂ DE VAPORI**

Transalchilarea este o reacţie de migrare a grupei alchil de la o hidrocarbură polialchilaromatică, cu pronunţat caracter bazic (tri- sau tetraalchilbenzeni), la alta, cu caracter bazic mai slab (monoalchilbenzeni sau benzen).

Bazicitatea hidrocarburilor aromatice (acceptoare de proton), determinată prin măsurători fizice de către H. C. Brown şi J. D. Brady (1952), a căpătat o confirmare experimentală prin izolarea fluoroboraţilor trimetilbenzenilor de către G. A. Olah (1958) [1]. Hidrocarbura aromatică cu caracter mai bazic îndeplineşte funcţia de donor de metil, hidrocarbura aromatică mai puţin substituită fiind acceptorul.

Reacţia de transalchilare permite valorificarea resurselor de polialchilbenzeni din fracţiunile C_9 ale unor ţiţeiuri aromatice [2] şi produse de reformare [3], precum şi ale unor reziduuri din industria petrochimică [11—16], în vederea obţinerii derivaţilor mono- şi dialchilaromatici.

Prin transalchilare sub acţiunea $AlCl_3$ [4] a unui amestec de polietilbenzeni şi benzen în exces rezultă etilbenzen (conversie 32%). În procedeul U.O.P.-ALKAR (1966) pentru fabricarea etilbenzenului se obţin randamente cantitative în etilbenzen după transalchilarea benzenului cu polietilbenzeni reciclaţi [5].

Alţi autori [6] recomandă transalchilarea ca metodă de separare a etilbenzenului dintr-un amestec conţinînd xileni. De asemenea, transalchilarea unui amestec de poliizopropilbenzeni sau diizopropilbenzeni şi benzen sub acţiunea unui catalizator silicowolframic [7] sau alumosilicat [8] prezintă o conversie satisfăcătoare în cumen. Într-o altă lucrare se preconizează prelucrarea polialchilbenzenilor — rezultaţi la alchilarea benzenului cu olefine — prin transalchilare, în vederea obţinerii de cantităţi suplimentare de monoalchilbenzeni [9].

Transalchilarea poate fi utilizată şi ca metodă pentru obţinerea hidrocarburilor aromatice conţinînd grupe alchilice cu număr mare de atomi de carbon [10]. Obţinerea dialchilbenzenilor — xileni, diizopropilbenzeni — prezintă interes pentru industria petrochimică [17].

Obţinerea xilenilor prin transalchilare în fază de vapori sub acţiunea $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ a fost studiată cu scopul valorificării reziduurilor polialchilbenzenice [18, 19].

Drept materie primă s-a utilizat un amestec format din toluen (pur) şi o fracţiune de trimetilbenzeni (164—170°C) preparată în laborator [20].

Dozarea hidrocarburilor aromatice C_6—C_9 (din materia primă şi produsele obţinute) s-a efectuat prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid, utilizînd un aparat Beckman tip G.C.2 A (cu detector de termoconductibilitate cu filamente de platină). Coloana cromatografică ($l = 3$ m; $\varnothing_{int.} = 3$ mm; kieselgur cu granulaţie 0,2—0,3 mm impregnat cu 20% reoplex 400 sau cu 10% hexadecilnaftalină; temperatura = 125°C; viteza $H_2 = 40$ cm³/min) a fost etalonată în prealabil, folosindu-se hidrocarburi cu o puritate peste 99%. Precizia metodei este de $\pm$ 1%.

Experienţele au fost efectuate într-o instalaţie de laborator continuă, cu pat fix, fără recirculare, prevăzută cu un dispozitiv de dozare automată (fig. 1), fiind asigurată viteza volumară riguros constantă în timp şi reproductibilă [21]. O cantitate de 20 g (24 cm³) de materie primă, conţinînd 14,2 g toluen (0,1541 moli), 5,08 g trimetilbenzeni (0,0423 moli) în raport molar 3,6:1 (precum şi 0,72 g impurităţi)

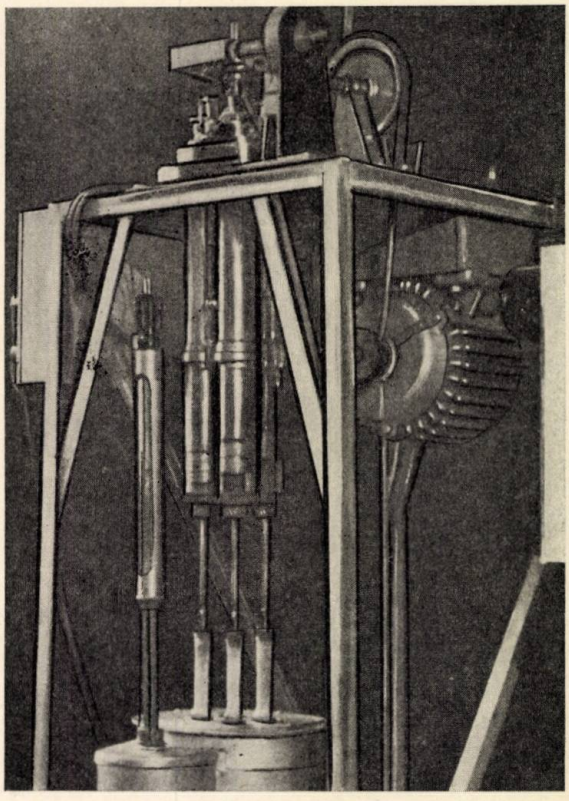


Fig. 1. Instalaţia de laborator.

* Institutul de petrol, gaze şi geologie, Bucureşti şi Institutul de cercetări pentru prelucrarea ţiţeiului, Ploieşti.

** Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 27 iunie 1966.

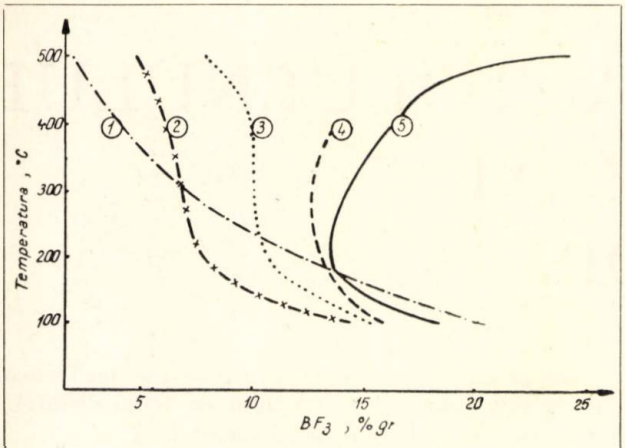


Fig. 2. Capacitatea de reținere a BF_3 de către diferite suporturi în funcție de temperatură:
1 — cărbune activ; *2* — SiO_2; *3* — $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; *4* — Al_2O_3; *5* — $Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO$.

s-a introdus — prin intermediul dispozitivului de dozare — cu viteze volumare cuprinse între 0,41 și 0,14 cm^3 produs/cm^3 catalizator/h, respectiv timpi de contact 2,4—7,2 h^{-1} — într-un reactor tubular de sticlă ($l = 22$ cm; $\varnothing_{int.} = 1{,}4$ cm; $v = 35$ cm^3), situat într-un cuptor electric, a cărui temperatură s-a menținut constantă ($\pm$ 3°C) cu ajutorul unui termometru de contact. În zona centrală a reactorului s-au introdus cîte 20 cm^3 suport fin granulat ($\varnothing$ = = 1—1,25 mm) și deshidratat. Trifluorura de bor s-a obținut din CaF_2 (p.a.), B_2O_3 (pur) și H_2SO_4 conc. (98%) prin încălzirea amestecului.

Experimentele s-au efectuat în următoarele condiții: temperatură de reacție 200—500°C, timp de contact 2,4—7,2 h^{-1}, utilizînd suporturi active, poroase, deshidratate și comparativ aceleași suporturi saturate cu BF_3 (la temperatura reacției). Suporturile utilizate au fost caracterizate prin greutate specifică, volum mediu al porilor și capacitate de reținere totală a BF_3 gazoase în intervalul de temperatură 100—500°C (tabela 3).

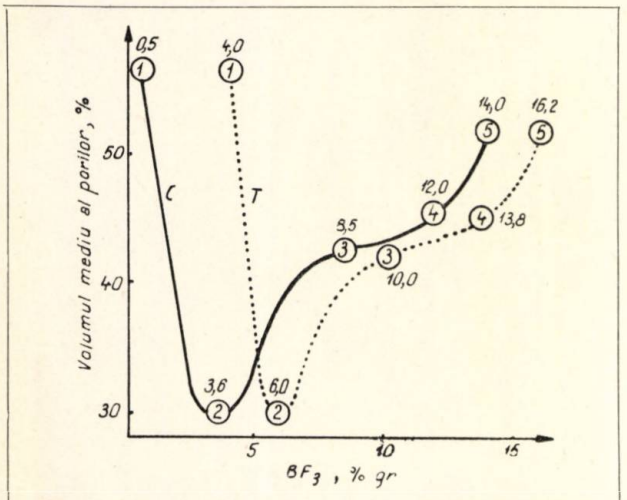


Fig. 3. Variația chemosorbției și a reținerii totale a BF_3 la 400°C, în funcție de volumul mediu al porilor:
curba *C* — variația chemosorbitei; curba *T* — variația reținerii totale; *1* — cărbune activ; *2* — SiO_2; *3* — $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; *4* — Al_2O_3; *5* — $Al_2O_3 \cdot CoO : MoO_3$.

După cum reiese din figura 2, capacitatea de reținere a BF_3 pentru suporturile *1* și *2* variază invers proporțional cu temperatura, pentru *3* și *4* este apreciabilă și la temperaturi ridicate, iar pentru 5 — este direct proporțională cu temperatura, cu începere de la 200°C. Punerea în evidență a absorbției și chemosorbției BF_3 de către suporturile utilizate s-a efectuat prin desorbție la 400°C și 3 mm Hg, timp de o oră (după saturare prealabilă la 400°C), fiind reprezentată în tabela 1.

Suporturile *1* și 2 rețin 87, respectiv 40% (din cantitatea totală de BF_3 reținută) prin absorbție, în timp ce *3*, *4* și 5 rețin 8,5, 12, respectiv 14% g BF_3 prin chemosorbție (85—86% din cantitatea totală de BF_3 prin chemosorbție (85—86% din cantitatea totală de BF_3 reținută) (fig. 3).

Tabela 1

DESORBȚIA ÎN TIMP A BF_3 LA 400°C și 3 mm Hg

Nr.	Suport	BF_3 % desorbită în ora			
		1	2	3	diferență
1	Cărbune activ	3,5	3,5	—	—
2	SiO_2	2,8	3,0	3,0	0,2
5	$Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO_3$	2,2	2,4	2,4	0,2

În tabela 2 sînt redate condițiile de lucru, compoziția materiei prime și analizele cromatografice ale produselor rezultate prin transmetilarea toluenului cu trimetilbenzeni.

S-a stabilit experimental că suporturile $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, Al_2O_3 și $Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO_3$ alcătuiesc cu BF_3 sisteme catalitice active, care determină, alături de factorii temperatură și timp de contact, conversii ridicate în xileni (tabela 3).

În procesul studiat se desfășoară două reacții reversibile, care duc la formare de xileni:

Reacția principală de transmetilare a toluenului, care constă în metilarea toluenului (cu bazicitate redusă) ca urmare a demetilării facile a trimetilbenzenilor (cu bazicitate mare):

$$C_6H_5 \cdot CH_3 + C_6H_3(CH_3)_3 \rightleftharpoons 2\ C_6H_4(CH_3)_2 \qquad (1)$$

Reacția secundară de disproporționare a toluenului (pondere maximum 10%), care constă în demetilarea dificilă a toluenului și metilarea unei molecule identice:

$$2\ C_6H_5 \cdot CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_8H_4(CH_3)_2 \qquad (2)$$

Prin dozarea benzenului în produsul de reacție s-a evaluat ponderea reacției de disproporționare, iar prin dozarea xilenilor, rezultați din (1) și (2) — ponderea reacției de transalchilare.

Din punctul de vedere al eficienței catalitice, suporturile studiate se divid în:

a) *Suporturi care absorb* BF_3

Pentru sistemele « cărbune activ-BF_3 » și « SiO_2—BF_3 » (la temperatura de 200—300°C și timp de contact 2,4—7,2 h^{-1}) valorile maxime ale conversiei se situează sub 1%, vitezele reacțiilor (1) și (2) fiind extrem de reduse. Temperaturile superioare (la 400—500°C se înregistrează o scădere vertiginoasă a cantității de BF_3 reținute) sînt considerate inoperante.

b) *Suporturi care chemosorb* BF_3

Suporturile *3* și 5 reţin BF_3, prin chemosorbţie (8,5—14%). Sistemele *3a*, *4a* și *5a* prezintă o bună activitate catalitică.

Transmetilarea (pondere minimum 90%) fiind o reacţie reversibilă, problema principală constă în stabilirea condiţiilor optime pentru atingerea unei concentraţii maxime de xileni la echilibru, utilizînd sistemul catalitic dat.

Din figura 4 se constată că pentru ambele suporturi *3* și *5* BF_3 chemosorbită determină, la 400°C și 2,4 h^{-1}, atingerea unei concentraţii mari de xileni la echilibru (curba *3a* și *5a*). Maximele (36,4, respectiv 31,1%) ilustrează echilibrul atins; curbele respec-

Tabela 2

CONDIŢIILE EXPERIMENTALE ŞI COMPOZIŢIA CROMATOGRAFICĂ A PRODUSELOR OBŢINUTE

3 — $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ *3a* — $Al_2O_3 \cdot SiO_2 - BF_3$
5 — $Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO_3$ *5a* — $Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO_3 - BF_3$, *4a* — $Al_2O_3 - BF_3$

Condiţiile de lucru					Analiza cromatografică a distilatului, % gr.															Conversie xileni, % mol		
temperatură, °C	timp de contact, h^{-1}	catalizator	distilatul pînă la 180°C		benzen		toluen	xileni				neidentificaţi			—trimetilbenzeni					$C\%_d$ disproporţionare $2C_7 \rightleftarrows C_6 + C_8$	$C\%_t$ transalchilare $C_7 + C_9 \rightleftarrows 2C_8$	$C\%_d + C\%_t$
								$m+p$	o	total		n_1	n_2	total	1,3,5,	1,2,4,	1,2,3,	total				
			g	% gr.	%	moli	%	%			moli	%			%				moli			
Materia primă; 20 g=100%			—		—		71	—	—	—	—	0,1	3,5	3,6	7,9	17,1	0,4	25,4	—	—	—	—
300	2,4	3	19,3	96,5	0,2	0,000495	67,5	1,5	0,8	2,3	0,00419	0,2	3,2	3,4	8,7	16,8	1,1	26,6	0,04280	0,64	4,37	5,0
	3,6		18,8	94,0	0,2	481	69,0	2,3	1,1	3,4	602	—	3,0	3,0	7,8	15,2	1,4	24,4	3815	0,63	6,55	7,2
	7,2		16,9	84,5	0,3	647	66,8	4,1	2,0	6,1	969	—	3,1	3,1	7,7	14,6	1,4	23,7	3325	0,84	10,70	11,5
	2,4	3a	17,0	85,0	0,3	652	67,0	6,6	3,2	9,8	1568	—	3,4	3,4	6,8	11,7	1,0	19,5	2756	0,85	17,78	18,6
	3,6		17,0	85,0	0,4	867	65,4	10,6	4,6	15,2	2426	—	3,0	3,0	5,4	9,7	0,9	16,0	2255	1,13	27,67	28,8
	7,2		14,6	73,0	0,5	936	64,2	10,8	4,5	15,3	2122	—	3,0	3,0	5,6	10,5	0,9	17,0	2069	1,21	25,00	26,2
400	2,4	3	18,2	91,0	0,5	1167	65,3	7,7	3,0	10,7	1837	—	2,5	2,5	6,0	13,5	1,5	21,0	3185	1,51	21,36	22,9
	3,6		17,6	88,0	0,5	1126	64,0	9,1	3,5	12,6	2089	—	2,7	2,7	6,0	12,7	1,5	20,2	2958	1,46	23,38	24,9
	7,2		16,2	81,0	0,8	1661	60,9	13,4	5,2	18,6	2842	—	2,6	2,6	5,4	10,6	1,1	17,1	2377	2,16	31,65	33,4
	2,4	3a	18,6	93,0	0,6	1425	62,6	12,4	5,1	17,5	3061	—	2,5	2,5	5,2	10,4	1,2	16,8	2596	1,85	34,53	36,8
	3,6		18,3	91,5	0,5	1174	62,8	10,6	4,5	15,1	2609	—	3,0	3,0	5,6	11,7	1,3	18,6	2838	1,52	29,47	31,0
	7,2		14,0	70,0	0,7	1245	61,5	13,5	5,5	19,0	2488	—	2,4	2,4	4,8	10,3	1,3	16,4	1896	1,62	27,96	29,6
500	2,4	3	18,3	91,5	1,2	2815	62,9	10,4	4,0	14,4	2486	—	2,2	2,2	5,4	12,4	1,5	19,3	2943	3,65	26,08	29,7
		3a	16,9	84,5	0,8	1733	67,1	88	3,4	12,2	1946	—	2,7	2,7	4,8	11,0	1,4	17,2	2423	2,25	20,97	23,2
300	2,4	5	13,2	66,0	0,1	169	70,1	0,3	0,1	0,4	50	0,1	3,9	4,0	8,3	16,7	0,4	25,4	2798	0,22	0,39	0,6
	3,6		16,3	81,5	0,1	208	68,3	0,3	0,1	0,4	61	0,1	3,9	4,0	9,3	17,5	0,4	27,2	3684	0,27	0,48	0,8
	7,2		16,2	81,0	0,1	207	68,5	0,5	0,2	0,7	107	0,1	3,8	3,9	8,9	17,4	0,5	26,8	3601	0,27	1,01	1,3
	2,4	5a	16,5	82,5	0,3	633	69,6	2,8	1,4	4,2	652	—	3,6	3,6	8,0	13,5	0,8	22,3	3058	0,82	6,96	7,8
	3,6		16,8	84,0	0,3	646	68,1	3,5	1,8	5,3	610	—	3,5	3,5	8,5	13,4	0,9	22,8	3193	0,84	9,18	10,0
	7,2		11,1	55,5	0,4	568	67,1	6,2	3,0	9,2	962	—	3,1	3,1	7,1	11,7	0,9	19,7	1819	0,74	10,71	11,5
400	2,4	5	17,1	85,5	0,1	219	69,8	1,8	0,9	2,7	435	—	3,0	3,0	8,2	15,7	0,5	24,4	3473	0,28	4,89	5,2
	3,6		16,6	83,0	0,2	424	69,3	2,7	1,4	4,1	640	—	2,8	2,8	8,6	14,7	0,3	25,6	3252	0,55	7,07	7,6
	7,2		14,8	74,0	0,3	568	71,0	2,6	1,2	3,8	530	—	2,6	2,6	7,8	14,2	0,3	22,3	2746	0,74	5,60	6,3
	2,4	5a	16,7	83,5	1,1	2347	65,6	11,3	5,3	16,6	2607	—	1,8	1,8	5,0	9,0	0,9	14,9	2066	3,05	28,06	31,1
	3,6		15,5	77,5	1,8	3559	62,1	15,3	6,7	22,0	3202	—	1,3	1,3	4,5	7,6	0,7	12,8	1645	4,62	33,67	38,3
	7,2		15,1	75,5	2,1	4048	60,4	17,0	7,1	24,1	3419	—	1,3	1,3	4,2	7,3	0,6	12,1	1516	5,25	35,66	41,0
500	2,4	5	15,1	75,5	0,6	1160	71,9	4,5	2,2	6,7	954	—	1,8	1,8	7,2	11,5	0,3	19,0	2388	1,51	9,91	11,4
		5a	16,6	83,0	0,2	425	69,2	1,2	0,6	1,8	282	—	3,2	3,2	8,1	17,1	0,4	25,6	3536	0,55	2,83	3,4
400	2,4	4a	13,7	68,5	0,4	703	72,5	4,9	2,5	7,4	957	—	2,5	2,5	5,2	10,5	1,5	17,2	1961	0,91	10,50	11,4
	3,6		18,4	92,0	0,6	1416	68,1	8,0	3,7	11,7	2032	—	2,5	2,5	5,1	10,4	1,6	17,1	2618	1,84	22,37	24,2
	7,2		17,9	89,5	0,8	1835	65,3	11,3	5,3	16,6	2802	—	2,2	2,2	4,6	9,2	1,3	15,1	2249	2,38	31,00	33,4

Tabela 3

CARACTERIZAREA SUPORTURILOR

Nr.	Suport (sorbant)	d_{20}^{20}	Volumul mediu al porilor, %	BF_3, % gr.							* Conversie xileni, % mol.
				Temperatura, °C							
				100	200	300	400			500	
							ab-	chemo-	total		
							sorbție				
1	Cărbune activ	1,7	56,1	20,8	12,3	6,8	3,5	0,5	4,0	1,7	0,7
2	SiO_2	1,9	30,0	14,4	7,6	6,8	2,8	3,6	6,0	4,8	0,3
3	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	2,2	42,3	15,5	10,7	10,1	1,5	8,5	10,0	7,8	29,6
4	Al_2O_3	2,6	44,9	15,8	—	—	1,8	12,0	13,8	—	33,4
5	$Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO_3$	3,0	51,4	18,6	13,5	14,5	2,2	14,0	16,2	24,8	41,0

* Condiții: suport + BF_3; 400°C; timp de contact optim (7,2 h^{-1}).

tive o dată cu creșterea temperaturii (500°C) marchează o scădere considerabilă a conversiei (deplasarea accentuată a echilibrelor reacțiilor (1) și (2) spre stînga). Curbele *3* și 5 la temperaturi cuprinse între 300 și 500°C indică o activitate catalitică mai slabă a suporturilor corespunzătoare în comparație cu sistemele *3a* și *5a*. Diferența remarcabilă între nivelurile curbelor *3* și 5 se datorește, probabil, prezenței SiO_2 în compoziția alumosilicatului, care îi conferă un caracter mai acid, față de suportul 5, și deci o activitate catalitică mai accentuată.

Structura și compoziția suportului neactivat și activat cu BF_3 la 300 și 400°C influențează conversia în limitele timpului de contact 2,4—7,2 h^{-1} (fig. 5). Curbele 3 (300°C) și 3 (400°C) arată că la același timp de contact (7,2 h^{-1}) conversiile reprezintă 11,5, respectiv 33,8% (de trei ori mai mare).

Se poate conchide că prelungirea timpului de contact pentru sistemele *3a*, *4a* și *5a* influențează conversia într-o măsură mai accentuată abia la 400°C, fără ca reacția de transmetilare să atingă echilibrul (fig. 6). Sistemul catalitic *3a* la 400°C, conținînd numai 8,5% g BF_3 chemosorbită, permite atingerea echilibrului (conversie 36,4%) la un timp de contact minim, prelungirea timpului de contact ducînd la scăderea conversiei. Pentru sistemul cata-

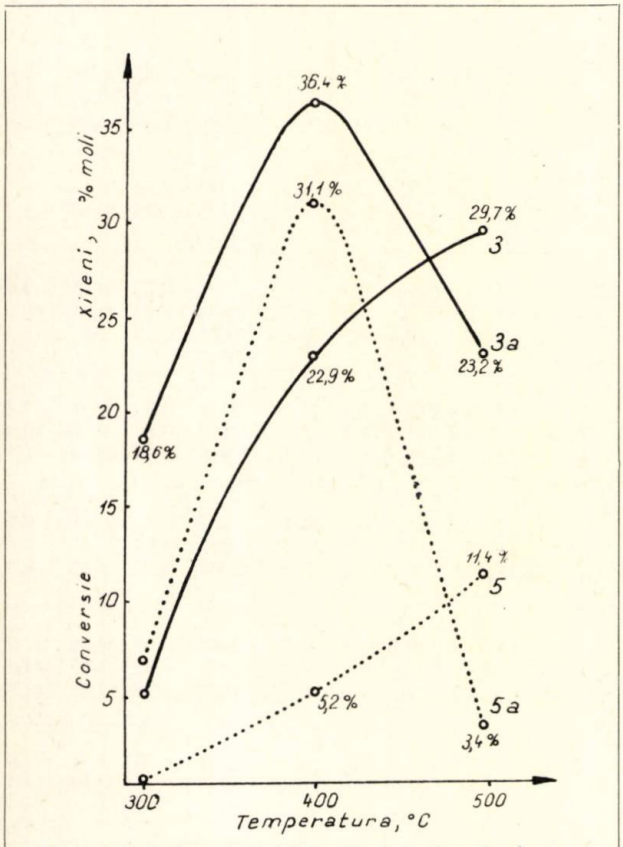


Fig. 4. Variația conversiei în xileni, în funcție de temperatură pentru timpul de contact 2,4 h^{-1}:
3 — $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; *3a* — $Al_2O_3 \cdot SiO_2 - BF_3$; *5* — $Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO_3 - BF_3$.

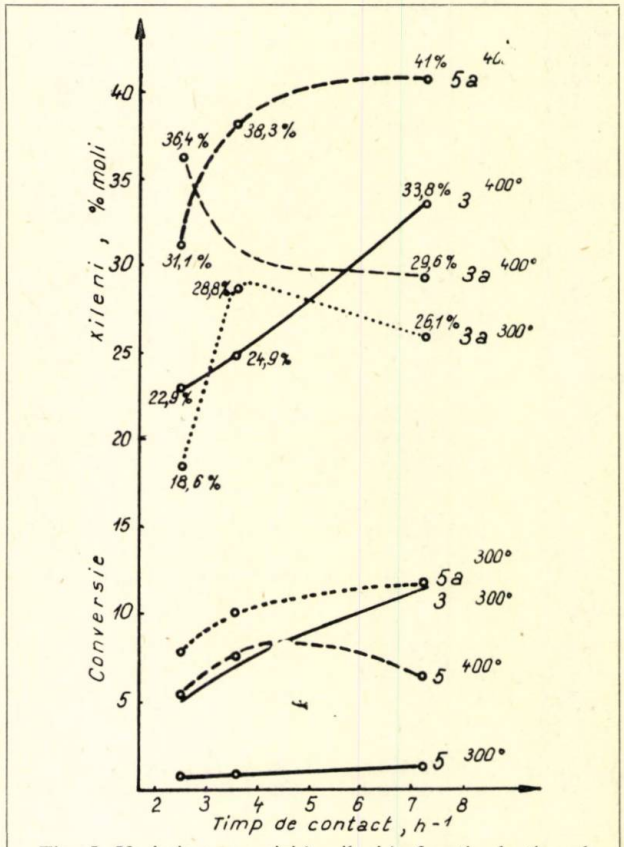


Fig. 5. Variația conversiei în xileni în funcție de timpul de contact la 300 și 400°C:
3 — $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; *3a* — $Al_2O_3 \cdot SiO_2 - BF_3$; *5* — $Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO_3$; *5a* — $Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO_3 - BF_3$.

Tabela 4

EFICIENȚA TRANSMETILĂRII TOLUENULUI CU TRIMETILBENZENI LA 400°C ȘI TIMP DE CONTACT 7,2 h^{-1} CU SISTEMUL CATALITIC $Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO_3 - BF_3$

Cantitate	Toluen [A]	TMB [B]	Total hidrocarburi [C]
	m o l i		
Introdusă	0,15410 [A_1]	0,04230	0,19640 [C_1]
Recuperată	0,09872	0,01516	0,11388
Intrată în reacție	0,05538 [A_2]	0,02714	0,08252 [C_2]

Produse obținute			% mol.		
denumire	analiză cromatografică		raportat la		
	% gr.	moli	$\frac{[A_2]}{[C_2]}$	[A_1]	[C_1]
benzen	2,1	0,00405	7,3	2,6	2,1
xileni	24,1	0,03419	41,4	22,2	17,3

litic 5*a*, care conține 14% g BF_3 chemosorbită, prelungirea timpului de contact determină realizarea conversiei optime.

Calculul conversiilor toluenului prin disproporționare $C\%_{od}$ și prin transmetilare $C\%_{ot}$ s-a efectuat după relațiile:

$$C\%_{od} = \frac{2 \cdot \text{moli } B(r)}{\text{moli } T(u)} \cdot 100; \quad C\%_{ot} = \frac{\text{moli } X(t)}{2 \cdot \text{moli } TMB(u)} \cdot 100,$$

în care:

B	reprezintă	benzen;
T	—	toluen;
X	—	xileni;
TMB	—	trimetilbenzeni;
r	—	rezultat;
u	—	utilizat;
t	—	transmetilare

moli $X(t)$ = moli X — moli B (X și B determinate cromatografic).

Concluzii

— Alumosilicatul sintetic, reținînd prin chemosorbție 8,5% g BF_3, catalizează transmetilarea toluenului cu trimetilbenzeni (la 400°C și 2,4 h^{-1}), ducînd la o conversie în xileni de 36,4% mol.

— Utilizînd un suport cu conținut de 84% Al_2O_3, 3,5% CoO și 15% MoO_3, care reține 14% g BF_3 prin chemosorbție, se poate realiza (la 400°C și 7,2 h^{-1}) o conversie optimă în xileni (tabela 4).

— Procedeul ar putea fi utilizat ca metodă de valorificare a reziduurilor polialchilaromatice (de exemplu polimetilbenzenii de la reformarea catalitică), dat fiind că printr-o singură trecere a materiei prime prin patul catalitic (în condiții de laborator) se pot realiza conversii satisfăcătoare în xileni.

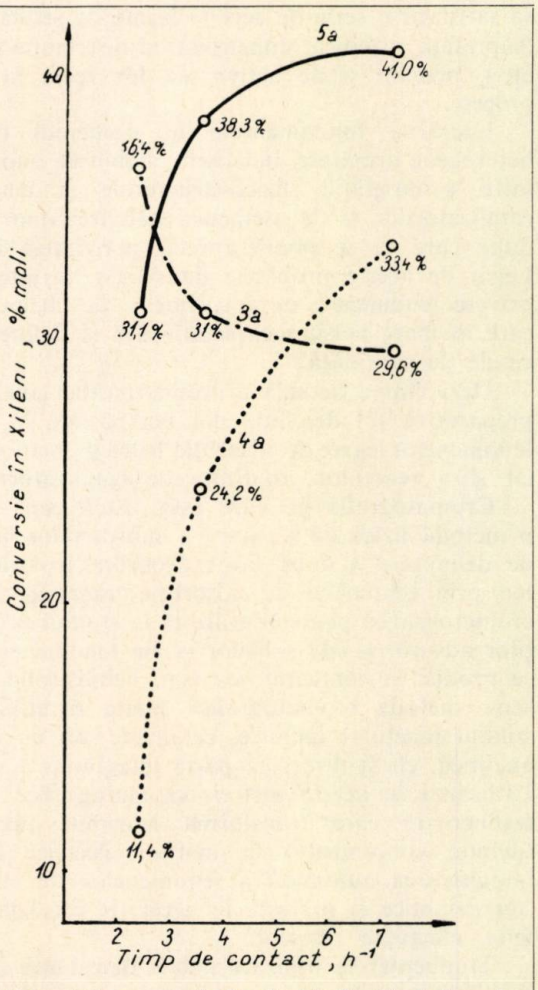


Fig. 6. Variația conversiei în xileni în funcție de timpul de contact, la 400°C:
3a—$Al_2O_3 \cdot SiO_2 - BF_3$; *4a*—$Al_2O_3 - BF_3$; *5a*—$Al_2O_3 \cdot CoO \cdot MoO_3 - BF_3$.

Bibliografie

1. Nenițescu, C. D. Chimie organică, I, Ed. Tehnică, București, 1966.
2. Rossini, F. D., Mair, B. J. și Streiff, A. J. Hydrocarbons from Petroleum, New York, 1953, p. 345.
3. Wingerter, K. H. În: Chem. Techn., **14**, 1962, p. 333.
4. Movsumzade, M. M. și Dedusenko, L. S. În: Azerb. Him. J., 4, 1961, p. 33.
5. Couser, R. E. În: European Chem. News, sept. 1966, p. 29.
6. Saffer, A. și Brown, D. În: Brev. SUA 2922827, 26 ian. 1960.
7. Oelderik, J. N. și Watterman, H. I. În: Brennstoff Chemie 40, 1959, p. 13.
8. *** Brev. danez 27684, 15 mart. 1958.
9. Salvador, A. În: Brev. fr. 66673, 16 aug. 1957.
10. *** Brev. SUA 2914580, 24 noiemb. 1959.
11. Mamedaliev, T. G. și Mamedaliev, G. M. În: J. Inst. Neftehim. Proc., 1962, p. 226.
12. *** Brev. belgian 610802, 28 mai 1962.
13. Kizik, B. L. și colab. În: J. Inst. Neftehim. Proc., 1962, p. 232.
14. Țukervanik, I. P. și Nakimov, G. K. În: J. Obșc. Him. **32**, 1962, p. 1 296.
15. Celler, W. și Zyczynski, J. În: Przemysl Chem., **41**, 1962, p. 578.
16. *** Brev. belgian 615/19, 28 sept. 1962.
17. Pauşkin, I. M. și Kuraşov, N. V. În: Izv. Akad. Nauk SSSR, **8**, 1956, p. 1 006.
18. Topciev, A. V., Mamedaliev, G. M. și colab. În: Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **112**, 1957.
19. Topciev, A. V., Mamedaliev, G. M. și colab. În: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **117**, 1957, p. 1 007.
20. Hölszky, C., Hilsenrath, A., Cornea, L și Stoenciu, A. În: Studii și cercetări de chimie, 3—4, 1962, p. 385.
21. Hilsenrath, A., Tănăsescu, D., Plotogea, C. și Coșocaru, Z. Lucrare comunicată la sesiunea republicană, Iași, 1964.

A. Ionescu*

METODE CROMATOGRAFICE ÎN STUDIUL CATALIZATORILOR SOLIZI

Stadiul actual de dezvoltare a chimiei și a industriei chimice ridică o serie de probleme legate de prepararea și utilizarea catalizatorilor solizi necesari în diferite procese chimice, catalizatori care trebuie să satisfacă o serie de cerințe legate de structura lor (suprafață specifică, dimensiuni și distribuție de pori etc.), precum și de activitatea lor reală în aceste procese.

Lucrările fundamentale în domeniul catalizei heterogene urmăresc, îndeosebi, stabilirea unor relații între proprietățile fizico-structurale și activitatea catalizatorilor și de asemenea stabilirea unor criterii după care să se poată aprecia activitatea lor [1]. Legat de aceste probleme intervin și cerințele care privesc fenomenele de adsorbție și de chemosorbție care în mare măsură caracterizează și definesc procesele de suprafață.

Dezvoltarea actuală a cromatografiei analitice și preparative [2] deschide noi perspective în studiul fenomenelor legate de adsorbția fizică și chemosorbție, cît și a reacțiilor catalizate de catalizatori solizi.

Cromatografia de gaze este, după cum se știe, o metodă fizică de separare a substanțelor la limita de delimitare a două faze; deoarece separarea are loc prin fenomene de adsorbție-desorbție, metoda cromatografică poate fi utilizată la studiul proprietăților adsorbtive ale solizilor și ale fenomenelor care se produc la contactul gaz (sau lichid)-solid. În alt sens, metoda cromatografică poate fi utilizată în studiul reacțiilor chimice, catalizate atît ca metodă analitică, cît și direct ca parte integrantă a reacției. Utilizarea în aceste metode cromatografice a unor traductoare care transformă mărimile neelectrice (debite, concentrații) în mărimi electrice permite înregistrarea automată a fenomenelor de adsorbție sau catalitice și mărește în acest fel precizia calculelor efectuate ulterior.

Traductoarele utilizate pot fi detectoare cu conductibilitate termică sau cu ionizare cu flamă sau radiații. Totuși, pentru studiul unor astfel de fenomene este mai convenabilă utilizarea detectoarelor cu conductibilitate termică, deoarece acestea permit compararea continuă a substanțelor după contactul cu catalizatorul și a substanțelor înaintea acestui contact.

Metoda cromatografică fiind o metodă dinamică, în flux permite o viteză mai mare în efectuarea testelor asupra catalizatorilor decît alte metode existente, utilizate. Datorită aspectului său specific, și anume eluția continuă a fazei gazoase de către gazul și fenomenele de adsorbție-desorbție care au loc pe suprafața solidului care formează coloana, metoda cromatografică prezintă o serie de caracteristici interesante care se vor arăta în continuare.

Avantajele și calitățile metodei cromatografice au dus la lărgirea cîmpului de aplicare a acestei metode, în afara scopurilor analitice sau preparative. Astfel, această metodă este utilizată în studiul suprafețelor specifice. Noțiunea de suprafață specifică raportată la gram de solid are semnificații diferite, după cum solidul este poros sau neporos. Pentru primul caz și în particular acesta este cazul catalizatorilor solizi, suprafața specifică este formată din suprafața externă, considerînd solidul neporos, precum și de suprafața internă, în general superioară primei și care constituie suprafața totală a porilor corpului respectiv. Această ultimă arie prezintă un interes deosebit pentru cataliza eterogenă. Astfel, porii, precum și modul în care ei sînt distribuiți atît spațial cît și dimensional, au un rol esențial pentru suprafața activă. Pentru cazul al doilea, al solidului neporos, suprafața specifică este chiar suprafața activă a acestuia.

Problema teoretică a determinării suprafeței specifice a solizilor a fost pusă la punct o dată cu apariția lucrării lui S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller [3]. Metoda cromatografică de determinare a suprafeței specifice se bazează pe aceste considerente teoretice stabilind o izotermă B.E.T. Pentru determinări de suprafață specifică prin metode cromatografice pot fi utilizate și considerațiile teoretice ale lui W.D. Harkins și G. Jura [4] sau metoda dată în lucrarea [5], obținînd aceeași precizie în rezultate.

Deoarece problema determinării suprafeței specifice prin metode cromatografice a fost mult discutată [6], nu se va mai insista asupra ei, amintind totuși că dezvoltarea acestor metode a dus pînă la apariția unor aparate de serie [7,8].

1. Studiul adsorbției și al energiilor produse prin adsorbție

Metodele cromatografice permit trasarea izotermelor de adsorbție a unui gaz pe suprafața solidului, și anume volumul adsorbit V_{ads}; în funcție de presiunea P. Pentru corijarea fluctuațiilor, datorită variațiilor de temperatură, se preferă reprezentarea în funcție de P/P_0, unde P_0 este presiunea de saturație a gazului adsorbit.

După forma izotermei obținute se pot trage o serie de concluzii în legătură cu suprafața adsor-

* Catedra de chimie tehnologică și cataliză, Universitatea București.

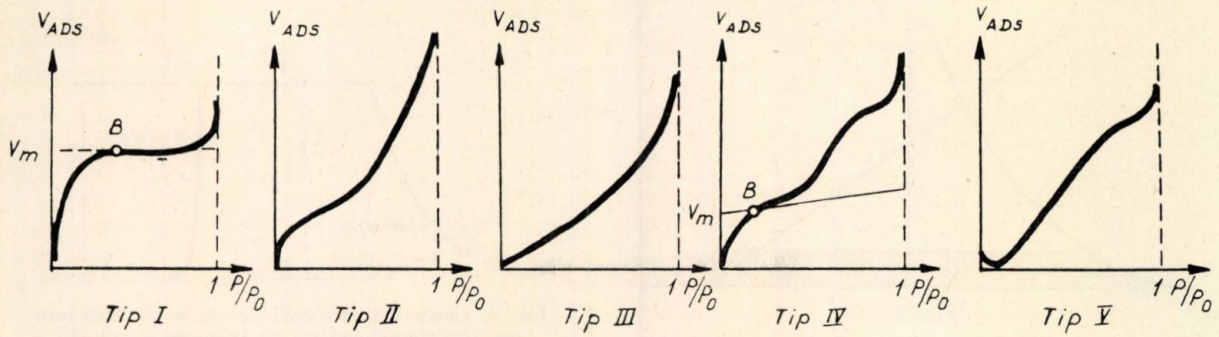


Fig. 1. Tipurile caracteristice de izoterme.

bantă. Există cinci tipuri caracteristice de izoterme (fig. 1). Ele diferă după macroporozitatea sau după microporozitatea suprafeței. Microporozitatea este caracterizată de domeniul de rază a porilor inferiori lui 100 Å, iar macroporozitatea este caracterizată de pori de rază mai mare de 100 Å.

Tipurile de izoterme redate în figura 1 caracterizează următoarele suprafețe:

— tipul I sau tip Langmuir — solid cu pori < 25 Å. Porțiunea orizontală corespunde stratului monomolecular de gaz adsorbit format (caracteristic — cărbunele activ);

— tipul II sau sigmoidal — solid cu pori > 200 Å. Corespunde formării straturilor multimoleculare (caracteristic — silice cu suprafață specifică mare, puțin poroasă);

— tipul III puțin frecvent (caracteristic — silicagelul);

— tipul IV și V la care maximum de micropori sau macropori este cuprins între 25 și 200 Å. Prezintă fenomenul de histerezis (curba de desorbție sub cea de adosrbție în general în domeniul $0{,}4 < P/P_0 < 1$).

Fenomenul de histerezis se datorește probabil unor pori în formă de sticlă, care prezintă o gîtuitură la partea superioară.

Presiunea la care un lichid se condensează sau se evaporă este legată de raza de curbură a meniscului format, după legea lui Kelvin:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{2\gamma \cos\theta}{rRT}\right) \qquad (1)$$

unde:

γ este tensiunea superficială;
V — volumul molecular;
r — raza de curbură a meniscului presupus sferic;
θ — unghiul de contact.

La partea inferioară a porilor de această formă raza de curbură este mai mare și deci presiunea de condensare va fi mai ridicată, ceea ce va îngreuia desorbția și va produce fenomenul de histerezis.

Rezultă că examinarea izotermelor pe o porțiune mai mare de presiuni poate da indicații asupra structurii suprafeței solidului. Cunoașterea izotermelor în porțiunea liniară la diferite temperaturi permite, pe de altă parte, determinarea căldurilor de adsorbție.

Astfel, între timpul de retenție corectat și temperatură există relația:

$$\log(t_r)_{\text{corectat}} = C - \frac{\Delta H}{4{,}56 \cdot T} \qquad (2)$$

în care:

C este constanta care depinde de entropia de adsorbție, de dimensiunile umpluturii coloanei și de debit;
ΔH — variația de entalpie la trecerea de la faza gazoasă la faza adsorbită;
T — temperatura absolută de lucru,

iar:

$$(t_r)_{\text{corectat}} = \\ = (t_r)_{\text{măsurat}} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_{\text{intrare}}/P_{\text{ieșire}})^2 - 1}{(P_{\text{intrare}}/P_{\text{ieșire}})^3 - 1} \cdot \frac{T_{\text{coloană}}}{T_{\text{debit}}} \qquad (3)$$

unde P_{intrare} și $P_{\text{ieșire}}$ sînt presiunile respectiv la intrarea în coloană și la ieșirea din coloană, iar $(t_r)_{\text{măsurat}}$ este timpul măsurat de la injectarea probei pînă la apariția maximului curbei de eluție.

Deducerea relației (2) se face în felul următor: din izoterma de adsorbție se obține:

$$V_{\text{ads.}} = K_c V_{\text{solid}} \qquad (4)$$

Din cromatogramă:

$$V_{\text{ads.}} = D(t_r)_{\text{calculat}} = K_c V_{\text{solid}} \qquad (5)$$

unde D este debitul gazului purtător la temperatura T, iar K_c este constanta de echilibru a adsorbției. Rezultă:

$$K_c = \frac{D(t_r)_{\text{cal.}}}{V_{\text{solid}}} \qquad (6)$$

Pe de altă parte, relația între energia liberă și constanta de echilibru este:

$$\Delta F = -RT \ln K_c \qquad (7)$$

și:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \qquad (8)$$

de unde:

$$\ln (t_r)_{\text{calculat}} = -\frac{\Delta H}{RT} - \ln \frac{D}{V_{\text{solid}}} + \frac{\Delta S}{R} \qquad (9)$$

sau scriind și trecînd la log. zecimali, se obține relația 2:

$$\log (t_r)_{\text{calculat}} = C - \frac{\Delta H}{4{,}56\,T}$$

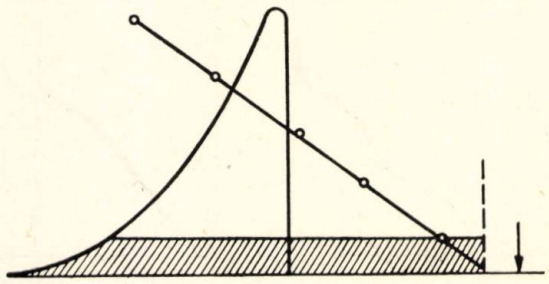


Fig. 2.

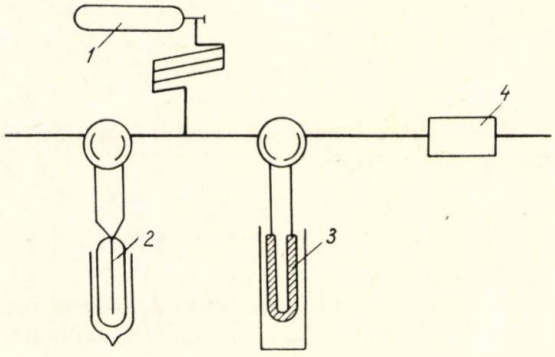


Fig. 3. Schema instalației cu injectare continuă:
1 — adsorbit; *2* — adsorbit lichid; *3* — catalizator; *4* — detector.

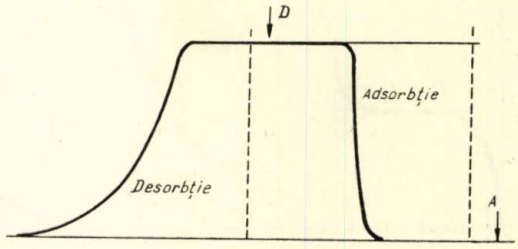


Fig. 4. Curba caracteristică de eluție obținută prin metoda cromatografică cu injectare continuă.

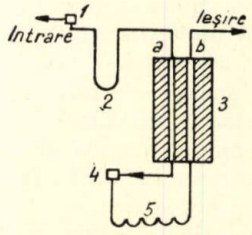


Fig. 5. Schema instalației [22]:
1 — evaporator; *2* — coloană de catalizator; *3* — detector; *4* — evaporator; *5* — coloană de separare.

Panta dreptei permite calculul mărimii ΔH, adică a căldurii de adsorbție. Entropia poate fi calculată avînd în vedere relația (8):

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T}$$

iar ΔF se calculează din relația (7):

$$\Delta F = -RT \ln K_c = -RT \ln P/P_0.$$

Studiul adsorbției poate fi efectuat după domeniul în care interesează izotermele, prin injectare discontinuă (impulsuri) sau prin injectare continuă.

În cazul regimului discontinuu, se poate lucra în condiții de cromatografie ideală, adică izotermele sînt liniare, sau în condiții de cromatografie neideală, cînd cantitatea injectată influențează timpul de retenție.

Pentru cazul cromatografiei liniare, modul de lucru este acela prezentat în toate metodele anterioare, iar mărimile legate de adsorbție se calculează după expresiile (2) — (9). Pentru cazul cromatografiei neideale, se folosesc metodele de calcul din [5]. În acest ultim caz izoterma de adsorbție se calculează punînd pe abscisă concentrația în adsorbant, iar pe ordonată volumul obținut proporțional cu suprafața hașurată din figura 2. În figura 2 este trecută și izoterma obținută astfel. Avînd izotermele la diferite temperaturi, se poate calcula căldura de adsorbție izosterică (care corespunde unei anumite cantități de acoperire a suprafeței) cu ajutorul formulei lui Clausius-Clapeyron [10]:

$$\lambda = 4{,}56 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad (10)$$

În cazul condițiilor de injectare continuă, instalația este schematizată în figura 3. În această metodă, la un moment dat gazul purtător este înlocuit cu un amestec de gaz purtător adsorbit. Atîta timp cît are loc adsorbția (a adsorbitului din amestec) de către solidul din coloană, nu are loc nici o detecție. Detectorul începe să emită un semnal atunci cînd adsorbția este terminată, și aceasta pînă la obținerea unui palier. Desorbția se face oprind intrarea adsorbitului în instalație. Se obține un tip de curbă ca cel din figura 4. De asemenea și în acest caz se poate lucra în cromatografie ideală (frontul de adsorbție va fi brusc) sau în cromatografie neideală, folosind aceeași metodă de calcul. Metoda injectării continue permite efectuarea determinărilor la concentrații mari de adsorbit și deci obținerea unei porțiuni însemnate din izoterma de adsorbție. Folosind metodica de calcul prezentată, V. I. Jakerson și L. I. Lafer [22] studiază adsorbția hidrocarburilor pe catalizatori de Al-Cr-K (K-544), folosit de dehidrogenarea și dehidrociclizarea parafinelor. Pe baza formulei (2) ei obțin expresia volumul de retenție corectat:

$$V_R = t_R \cdot D \cdot K_p \cdot K'_T \cdot K''_T \qquad (11)$$

în care:

t_R este timpul de retenție;
D — debitul;

$$K_p = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{P_{\text{ieșire}}}{P_{\text{intrare}}}\right)^2 - 1 \Big/ \left(\frac{P_{\text{ieșire}}}{P_{\text{intrare}}}\right)^3 - 1;$$

$K'_T = 273/T_d$ — corecția de temperatură a debitmetrului;

$K''_T = T_l/273$ — corecția temperaturii de lucru.

Pe baza volumelor de retenție, la diferite temperaturi se poate calcula căldura de adsorbție (tabela 1). În acest caz coloana 5 trebuie să lipsească (fig. 5). În altă serie de determinări probele de hidrocarburi se introduc alternativ în evaporatorul 1 sau 4. Dacă întreaga cantitate de hidrocarburi introdusă în evaporatorul 1 trece de pe suprafața catalizatorului în detector, atunci suprafața picului coincide cu suprafața picului produs prin injectarea aceleiași cantități de probă în evaporatorul 4. Bineînțeles că reproductibilitatea introducerii probei trebuie să fie foarte bună.

Catalizatorul studiat de V. J. Jakerson și L. I. Lafer [22] are următoarea compoziție: 13% Cr_2O_3, 84,5% Al_2O_3, 2,5% K_2O și suprafața specifică 137 m^2/g. Se observă variația timpului de retenție cu cantitatea de probă introdusă. O dată cu mărirea probei, durata de reținere scade, efect pus pe seama inhibiției desorbției a unei părți din substanța adsorbită. Adsorbția are loc mai întîi pe porțiunile mai active ale suprafeței, iar apoi, pe măsură ce cantitatea de probă crește, are loc și pe porțiuni mai puțin active. Din această cauză, la cantități mai mici, adsorbția este mai stabilă, și timpul de retenție va fi mai mare. Prin mărirea probei, cozile picului se măresc, datorită diferenței care există între timpii de retenție pe porțiunile mai active ale suprafeței și cei pe porțiunile mai puțin active. În acest fel se pot obține indicații cu privire la neomogenitatea activității suprafeței catalizatorului. Pe de altă parte se observă o selectivitate a adsorbției fizice. Astfel, hidrocarburile saturate au timpi de retenție mult mai mici decît hidrocarburile nesaturate și aromatice cu același punct de fierbere sau chiar cu puncte de fierbere mai scăzute. Se pare că la adsorbția fizică electronii π sînt responsabili de formarea «legăturii» cu suprafața [11].

Cunoscînd căldura de adsorbție determinată experimental și calculînd căldura de condensare, se poate calcula prin diferență căldura pură de adsorbție. Căldurile de condensare se pot calcula cu ajutorul formulei lui Watson:

$$\frac{(\Delta H_{lf})_1}{(\Delta H)_2} = \left[\frac{1-(T_r)_1}{1-(T_r)_2}\right]^{0,38} \qquad (12)$$

în care:

$(\Delta H_{lf})_1$ este căldura de evaporare la temperatura de fierbere;

$(\Delta H)_2$ — căldura de evaporare la o temperatură oarecare (la temperatura de lucru);

$(T_r)_1 = T_1/T_{cr.}$, unde T_1 este temperatura de fierbere a substanței și T_{cr} – temperatura critică;

$(T_r)_2 = T_2/T_{cr}$, unde T_2 este temperatura de lucru.

În ceea ce privește chemosorbția, ea poate avea loc simultan cu adsorbția fizică. Chemosorbția însă nu poate apărea ca un pic separat, deoarece în acest caz energia necesară desorbției este foarte mare, iar substanța chemosorbită trece lent din faza adsorbită în fază gazoasă și nu modifică linia de zero. Ea poate fi detectată măsurînd cu precizie cantitatea de hidrocarburi intrate și ieșite de pe catalizatori. Prin diferență se poate aprecia cantitatea de hidrocarburi care au fost chemisorbite. Utilizînd schema din figura 5, acest lucru este posibil. Astfel, metoda cromatografică permite observarea separată a adsorbției fizice și chimice, bineînțeles dacă sensibilitatea sistemului de detectare o permite.

Problema legăturii între suprafață și adsorbit pentru cazul hidrocarburilor a fost discutată și în lucrări anterioare [11].

R. B. Mosely și R. C. Archibald utilizează o instalație de același tip și aceeași metodă de calcul. Considerînd adsorbția hidrocarburilor aromatice (xilen) pe o suprafață puternic acidă, și anume catalizatori de craking de alumosilice, autorii compară legătura între hidrocarbură și suprafață, cu legăturile formate de hidrocarburile aromatice în soluții acide.

Există două tipuri de legături între nucleul aromatic și acid: legătura tare, produsă de atașarea unui proton la legătura σ (are loc în sistemul HF — BF_3) și legătura slabă, produsă prin atașarea protonului la electronii π ai nucleului aromatic (are loc în soluție de HCl). Deoarece bazicitatea σ variază mult mai mult cu structura decît cea π, metoda permite utilizarea în adsorbție a xilenilor ca indicatori ai tipurilor de legătură prezente în faza adsorbită.

Din datele obținute [11] rezultă o corelație între bazicitatea de tip π și volumul de retenție al izomerilor xilenului (tabela 2), ceea ce indică participarea electronilor π la legătura cu suprafața. Metoda gazcromatografică permite elucidarea naturii legăturilor speciilor adsorbite pe catalizatori oxizi, acizi. Aci-

Tabela 1

TIMPUL DE RETENȚIE, VOLUMELE DE RETENȚIE CORECTATE, CĂLDURILE DE ADSORBȚIE, CĂLDURILE DE CONDENSARE ȘI CĂLDURILE PURE DE ADSORBȚIE A HIDROCARBURILOR PE CATALIZATOR DE Al-Cr-K

Hidrocarburi	Temp. fierb., °C	150°C		200°C		250°C		Căldura de adsorbție, kcal/mol	Căldura de condensare la 200°C, kcal/mol	Căldura pură de adsorbție, kcal/mol (căldura de adsorbție-căldura de condensare)
		t_R	V_R	t_R	V_R	t_R	V_R			
i-Pentan	27,9	0,61	29,41	—	—	0,34	6,60	6,54	5,84	—
i-Octan	99,3	4,45	258,0	1,25	55,5	0,62	16,9	11,8	5,63	6,2
Ciclohexan	80,7	1,18	50,0	0,52	19,2	0,34	6,51	8,75	5,55	3,2
Ciclohexenă	83,3	2,20	97,4	0,79	32,6	0,45	11,1	9,65	5,35	4,3
Pentenă-1	30,0	0,96	40,9	—	—	0,35	6,98	7,85	5,84	—
Pentenă-2	56,1	0,85	35,5	—	—	0,37	7,67	5,75	6,67	—
Benzen	80,1	4,10	233	1,08	47,1	0,56	15,2	12,1	5,34	6,7
o-Xilen	144,4	28,0	16,04	5,63	247	1,91	62,7	14,0	7,86	6,14
i-Propilbenzen	152,4	13,7	664	3,37	145	1,24	38,6	12,5	8,14	4,35

Tabela 2

BAZICITATEA ŞI VOLUMELE DE RETENŢIE ALE XILENILOR PE ALUMOSILICE

Compus	Constante de bazicitate relativ la *p*-xilen		Volume de retenţie. P° relativ la *p*-xilen	
	$HCl^{a,c}$	$HF\text{-}BF_3{}^{b,c}$	280°C	350°C
o-Xilen	1,13	2	0,97	0,95
m-Xilen	1,26	20	0,93	0,95
p-Xilen	1,00	1	1,00	1,00

Observaţii:

a — complecşi π postulaţi.
b — complecşi σ postulaţi.
c — E. L. Mackor, A Hofstra, Van der Walls (Trans. Faraday Soc. **54**, 1958, 186,) ajung la concluzia că adsorbţia în acest caz nu se datoreşte complecşilor σ.

ditatea influenţează, de asemenea, adsorbţia hidrocarburilor aromatice, monociclice, bineînţeles implicînd forţe specifice mai mici decît în cazul chemosorbţiei.

Cercetări de aciditate a suprafeţei catalizatorilor, precum şi a interacţiunii între moleculele adsorbite şi suprafaţă sînt efectuate folosind aceleaşi metode cromatografice [16].

J. Hille studiază suprafaţa aluminei prin adsorbţie de amoniac. Metodica de lucru este cea obişnuită pentru metodele cromatografice. Volumul adsorbit se determină din relaţia:

$$V = V_d \frac{F_1 - F_2}{F_1}$$

unde:

V este volumul adsorbit;
V_d — volumul de etalonare;
F_1 — suprafaţa picului de etalonare;
F_2 — suprafaţa picului după adsorbţie.

Studiind adsorbţia la diferite temperaturi, autorul observă diferite domenii de adsorbţie, corespunzătoare diferitelor forme de interacţiune între adsorbit şi suprafaţă, şi anume:

— între 200 şi 250°C domeniul de adsorbţie corespunde fixării amoniacului pe suprafaţă prin legături de hidrogen;

— între 250 şi 340°C domeniul de adsorbţie corespunde fixării pe centri acizi Lewis prin intermediul azotului (cu ajutorul celor doi electroni neparticipanţi ai acestuia);

— între 340 şi 425°C are loc adsorbţia disociată pe centri acido-bazici conform reacţiei de suprafaţă:

$$NH_3 + 2\,O^{2-} \rightleftharpoons NH^{2-} + 2\,OH^-$$

— de la temperatura de 425°C în sus are loc adsorbţia pe centri acizi Brönsted printr-o reacţie de suprafaţă:

$$H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$$

şi fixarea ionilor amoniu.

O metodă originală pentru obţinerea izotermelor de adsorbţie este dată în lucrarea [12]. Metoda studiază adsorbţia concurenţială a *n*-propanului şi a propilenei. Peste stratul de adsorbant este trecut un curent de heliu şi propilenă, iar sub formă de impuls se introduce o cantitate de propan. Periodic, din curentul de ieşire se iau probe pentru analiză. Rezultatele analizei sînt trecute sub formă de picuri ale căror vîrfuri descriu curbele de concentraţie în funcţie de timp. Se observă o scădere a concentraţiei propanului pînă la zero, iar concentraţia propilenei, după ce are un uşor maxim imediat după injectarea propanului, revine la concentraţia iniţială. Creşterea uşoară a concentraţiei propilenei se datoreşte probabil unui efect termic la adsorbţia impulsului de propan. Izoterma de adsorbţie se calculează din curbele de concentraţie trasate cu ajutorul următoarei formule:

$$f(C_A, C_B^0) = \frac{1}{g}\int_0^{C_A} V_R^A \cdot dC_A \qquad (13)$$

în care:

$f(C_A, C_B^0)$ este cantitatea de substanţă adsorbită în m moli/g;
C_A — concentraţia propanului;
C_B^0 — concentraţia constantă de propilenă;
g — greutatea adsorbantului;
V_R^A — volumul de retenţie corespunzător concentraţiei C_A.

Metoda are şi o variantă modificată în care curentul de gaz purtător şi propilenă care a saturat catalizatorul este înlocuit cu un curent de gaz purtător şi constant, cu concentraţie cunoscută. Se trasează aceleaşi curbe de concentraţie din care se pot calcula izotermele de adsorbţie. Prin această metodă s-a studiat silicagelul KSK.

Metoda permite să se tragă concluzii asupra influenţei reciproce a componentelor care sînt adsorbite din amestec.

Utilizarea procedeelor gaz-cromatografice permite, după cum s-a arătat, un studiu destul de complet al adsorbţiei, în sensul obţinerilor izotermelor de adsorbţie, precum şi a energiilor care apar prin adsorbţie şi, de asemenea, obţinerea de informaţii asupra naturii legăturilor formate prin adsorbţie fizică sau chiar a adsorbţiei chimice, aşa cum se va arăta în continuare. Aceste metode permit şi studiul dimensiunilor şi distribuţiei porilor pe suprafaţa catalizatorului, extinzînd măsurătorile de adsorbţie în domeniul $0{,}4 < P/P_0 < 0{,}95$, dar deoarece metodele cromatografice în acest caz nu sînt bine puse la punct, nu se va insista asupra lor.

2. Studiul unor reacţii catalitice şi al activităţii catalizatorilor solizi prin metode cromatografice

Sub aspectul său chimic, studiul fenomenelor legate de adsorbţie şi desorbţie prezintă un mare interes, deoarece aceste fenomene intervin direct în reacţiile catalitice produse direct pe catalizatori solizi. Aplicarea metodei cromatografice în această direcţie a ridicat foarte mult posibilităţile de lucru, mărind considerabil atît rapiditatea determinărilor cît şi precizia şi fineţea lor. În continuare se vor prezenta cîteva aspecte legate de utilizarea metodei cromatografice în acest sens, atît sub aspectul instalaţiilor utilizate, cît şi al reacţiilor studiate cu ajutorul acestei metode.

Aceste metode se utilizează începînd din anul 1955, cînd P. H. Emmett şi colaboratorii [13] prezintă o astfel de instalaţie pe care mai tîrziu o perfecţionează [14]. Principiul instalaţiei lor este cuplarea unui reactor catalitic cu o coloană cromatografică, trecerea reactanţilor prin reactor şi prin coloana cromatografică fiind realizată cu ajutorul unui curent de gaz purtător. Schema instalaţiei prezentată de autorii citaţi este dată în figura 6. Cu această instalaţie este studiată reacţia de cracare a 2,3-dimetilbutanului pe un catalizator de craking M-46 Houdry. Catalizatorul este în cantitate de 1 cm^3. Gazul purtător utilizat este hidrogenul. Proba de hidrocarbură este injectată prin capul de injectare de la partea superioară a reactorului, atunci cînd se realizează reacţia, sau de la partea inferioară a reactorului, direct în coloana cromatografică, atunci cînd se realizează calibrarea. Analiza componentelor se face cu ajutorul unui bloc de celule de conductibilitate termică montate în punte Wheatstone, iar semnalul este înregistrat cu ajutorul unui înregistrator cu două peniţe. Proba injectată este de 0,027 cm^3, iar debitul de hidrogen de 38,5 cm^3/min.

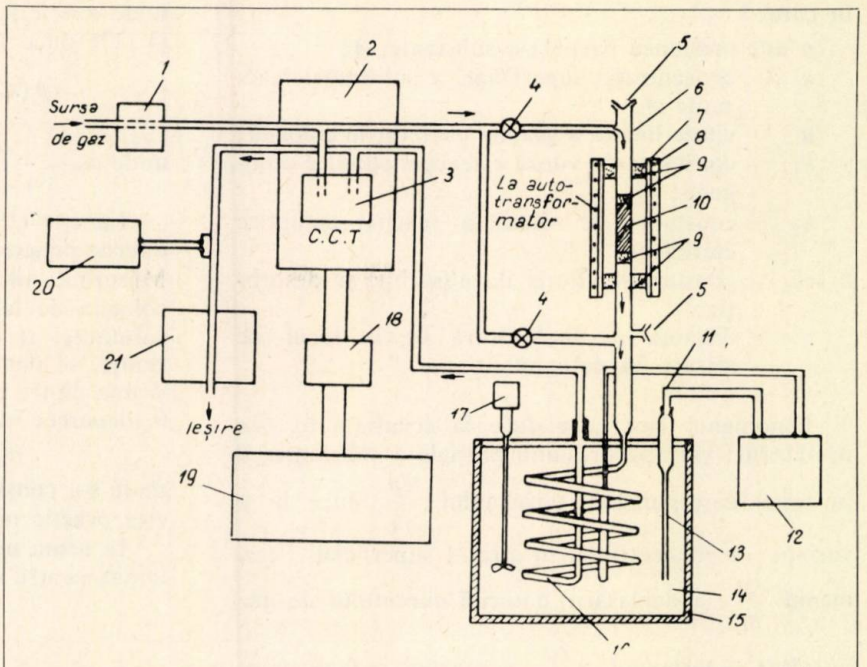


Fig. 6. Microreactorul şi unitatea de analiză cromatografică [13]

1 — sursa de gaz; *2* — termostat cu aer cu temperatură controlată; *3* — C.C.T.; *4* — ventil; *5* — cap de injecţie; *6* — tub reactor; *7* — tub ceramic; *8* — bobinaj (Ni-Cr); *9* — umplutură de sticlă; *10* — pat de catalizator; *11* — controlul temperaturii; *12* — releu electronic; *13* — rezistenţă de încălzire; *14* — baie de ulei; *15* — vas dewar; *16* — coloană cromatografică (inox); *17* — agitator; *28* — punte; *19* — înregistrator; *20* — contor Geiger; *21* — umidometru.

O parte interesantă a instalaţiei este utilizarea în paralel a unui sistem de detectare a componentelor cu ajutorul unui contor Geiger cu flux, folosind substanţă trasoare. Astfel, un amestec de C_3H_6 şi C_2H_4 radioactivă în proporţie de 50 : 50 este trecut peste acelaşi catalizator la temperatura de 400°C şi se obţin o serie de fracţiuni C_4, C_5, C_6 detectate atît cu celula de conductibilitate termică, cît şi cu contorul Geiger. Această metodă de folosire a substanţelor trasoare la tehnicile cromatografice permite unele consideraţii asupra mecanismului de reacţii.

O instalaţie de acelaşi tip, care lucrează în regim cromatografic, este construită de S. Z. Roghinski, M. I. Yanovsky şi C. A. Gaziev [15]. Reacţiile efectuate în acest regim se fac în condiţiile cele mai favorabile separării cromatografice a componenţilor reacţiei. În aceste condiţii catalizatorul lucrează în anumite zone care se deplasează în sensul circuitului de gaze. La limita zonei de reacţie, datorită efectelor cromatografice care apar, există gradiente mari de concentraţie. Introducerea reactanţilor se face în porţiuni discrete, a căror mărime depinde de posibilităţile de separare a reactorului şi a capacităţii sale de adsorbţie.

Această tehnică discontinuă corespunde unei cromatografii ideale, adică: suprafaţa catalizatorului este omogenă sub aspectul adsorbţiei cromatografice, lipsesc interacţiunile între moleculele adsorbite, schimbîndu-se coeficienţii de adsorbţie individuali a_i şi, de asemenea, în fiecare punct al suprafeţei catalizatorului se stabileşte echilibrul de adsorbţie, iar difuziunea longitudinală este neglijabilă. În aceste condiţii viteza de deplasare v_i a fiecărei substanţe este invers proporţională cu coeficientul de adsorbţie, respectiv a_i:

$$v_1 : v_2, \ldots, v_n = a_1^{-1} : a_2^{-1}, \ldots, a_n^{-1} \qquad (14)$$

şi:

$$a_i = a_{i,0}\ e^{Q_i/RT} \qquad (15)$$

unde Q_i este căldura de adsorbţie a componentului *i*. În acelaşi timp, pentru simplificare, se va considera suprafaţa omogenă şi din punct de vedere catalitic, separarea şi cataliza decurgînd în condiţii izoterme. Se consideră reacţia reversibilă:

$$aA + Y \rightleftarrows bB + cC + Y$$

în care *Y* este una sau mai multe impurităţi existente în produsul *A* injectat, iar *B* şi *C* produse de reacţie. Deşi reacţia este reversibilă, datorită procesului simultan de cataliză şi de separare cromatografică, componenţii *B* şi *C* nu mai pot reacţiona pentru a produce reacţia inversă. Considerînd $a_B < a_A < a_C < a_Y$, rezultă că în momentul formării produselor *B* şi *C* componentul *B* se deplasează înainte reactantului *A*, şi în urma acestuia se deplasează produsul de reacţie *C*. Datorită deplasării continue, componenţii *B* şi *C* sînt împiedicaţi să mai reacţioneze. Pentru procesele care au loc se poate scrie sistemul de ecuaţii diferenţiale:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} + u\frac{\partial p}{\partial x} + k_1 p + k_2 q = 0 \qquad (16)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_3 p - (k_2 + k_4) q \qquad (17)$$

în care:

p este presiunea parțială a substanței A;
q — concentrația superficială a substanței reactante A;
u — viteza liniară a gazului purtător în coloană;
k_1 — constanta de viteză a reacției chimice omogene;
k_2 — constanta de viteză a reacției catalitice eterogene;
k_3 și k_4 — constantele vitezei de adsorbție și desorbție;
x — distanța pe încărcătură de la locul de intrare în coloană;
t — timpul.

Fenomenul fizic care duce la ecuația (16) este următorul: variația presiunii parțiale a substanței A în timp corespunzînd termenului $\frac{\partial p}{\partial t}$ duce la o variație: a concentrației în stratul superficial — termenul $\frac{\partial q}{\partial t}$, a deplasării datorită curentului de gaz purtător — termenul $u\frac{\partial p}{\partial x}$, a reacției în fază omogenă $k_1 p$ și a reacției în fază eterogenă $k_2 q$; pentru conservarea masei se poate scrie ecuația (16). Fenomenul fizic descris de ecuația (17) este foarte clar; variația concentrației substanței în stare adsorbită $\frac{\partial q}{\partial t}$ este dată de adsorbție — termenul $k_3 p$, de desorbție — termenul $-k_4 q$ și de reacția în fază eterogenă — termenul $-k_2 q$. Deoarece s-a considerat că adsorbția este în permanență la echilibru, rezultă că:

$$q(x) = ap(x) \tag{18}$$

unde $a = k_3/k_4$. Integrarea sistemului de ecuații (16) și (17) duce la:

$$p(x,\ t) = \varepsilon \cdot \varphi\left(t - \frac{x}{u_a}\right) e^{-\gamma \frac{x}{u_a}} \tag{19}$$

unde $u_a = \frac{u}{1+a}$, iar $\gamma = \frac{k_1 + ak_2}{1+a}$.

Funcția (19) dă forma și mărimea impulsului în diferite puncte ale coloanei x și la diferite momente t. Măsurînd timpul de trecere a impulsului t_l prin coloana de lungime l și gradul de transformare a substanței A după micșorarea picului acestei substanțe, se pot determina coeficientul de adsorbție a și una dintre constantele k_1 sau k_2 dacă cealaltă este 0, deoarece în acest caz se obține:

$$p(l,\ t_l) = \varepsilon \cdot \varphi(-\ t_l a)\, e^{-k_2 a l_l} \tag{20}$$

unde s-a considerat $k_1 = 0$ (reacția în fază omogenă este practic nulă).

În urma unor calcule legate de forma impulsului inițial, pentru reacții eterogene de ordinul 0 se obține:

$$k_0 = \frac{\alpha u}{l} C_0 \tag{21}$$

pentru reacții de ordinul 1:

$$k_1 = u \frac{\ln \frac{1}{1-\alpha}}{l \cdot a} \tag{22}$$

și pentru reacții de ordinul 2:

$$k_2 = \frac{u}{l a^2 C_0} \frac{\alpha}{1-\alpha} \tag{23}$$

unde C_0 este concentrația substanței reactante în impulsul inițial, iar α gradul de transformare. Lucrînd la mai multe temperaturi, din graficul $k = f(T)$ se poate determina energia de activare a procesului catalitic. Autorii studiază reacția de dehidrogenare a ciclohexanului:

$$C_6H_{12} \rightleftarrows C_6H_6 + 3H_2$$

Instalația experimentală este dată în figura 7. Gazul purtător (argonul) din butelia *1* este reglat cu reductorul *19* și intră în sistemul de ventile cu ac pentru reglare fină *22*. Pentru studiul în condiții dinamice obișnuite, gazul purtător trece prin barbotorul *2*, unde se saturează cu ciclohexan și este diluat cu un curent suplimentar de argon pînă la concentrația cerută, după care se îndreaptă spre reactorul *4*, prevăzut cu o serpentină de preîncălzire. Presiunea gazului la intrarea în reactor se măsoară cu manometrul *3*. Curentul de gaz din reactor poate fi îndreptat în pipeta 12 cu un dispozitiv de luat probe 25. Proba luată se introduce în coloana cromatografică, iar la ieșire intră într-un detector cu ionizare *9* și în contorul proporțional în flux *10*. Pentru a lucra constant, în contor se introduce gaz de la rețea, trecut în

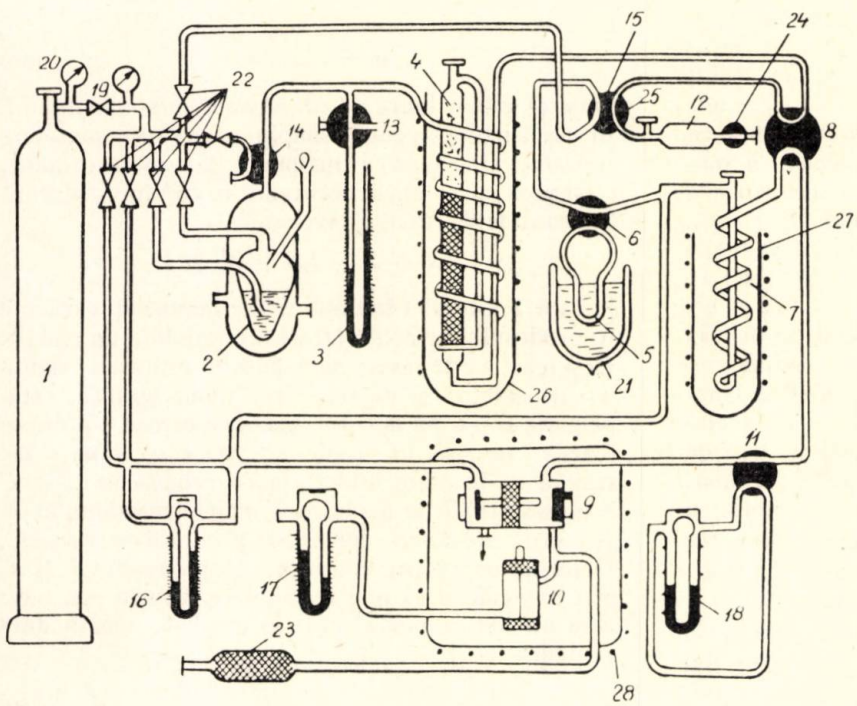


Fig. 7. Schema instalației experimentale:
1 — bombă de argon; *2* — barbotor; *3* — manometru cu mercur; *4* — reactor catalitic; *5* — buclă de umplere; *6, 8, 11, 13, 14, 15, 24* — robinete de sticlă; *7* — coloană cromatografică; *9* — detector cu ionizare; *10* — contor proporțional; *12* — pipetă pentru luarea probei; *16—18* — reometre; *19* — reductor; *20* — manometru; *21* — vas Dewar; *22* — ventile de reglare fină; *23* — uscător; *25* — dispozitiv de luare a probei; *26—28* — termostate cu aer.

prealabil prin uscătorul 23. Cu ajutorul robinetului 14 prin reactor se poate trece argon pur, atunci cînd se lucrează în regim cromatografic. După reacţie, componenţii pot fi îndreptaţi fie spre detector, fie spre coloana cromatografică. Produsele pot fi congelate în trapa 5, umplută cu spărturi de cuarţ şi apoi sînt trecute peste coloana cromatografică prin încălzire. Se fac, de asemenea, determinări cu ciclohexan marcat pentru explicarea modului de adsorbţie şi desorbţie pe suprafaţa catalizatorului de Pt 0,5% pe Al_2O_3.

Constanta de echilibru a fost calculată după formula:

$$\log K_p = 9\,590/T - 9{,}9194 \log T + 0{,}002285\, T + 8{,}565 \pm 0{,}084$$

valabilă în domeniul de temperaturi 230—280°C.

În prezenţa gazului diluant concentraţiile la echilibru pot fi determinate după formula constantei de echilibru:

$$K_p' = \frac{1}{K_p} = \frac{n_1 n_2^3}{n_3} \frac{p^3}{(n_1 + n_2 + n_3 + n_4)^4} \qquad (24)$$

unde n_1, n_2, n_3 şi n_4 sînt respectiv concentraţiile la echilibru ale benzenului, hidrogenului, ciclohexanului şi ale gazului inert, iar p presiunea totală. Deoarece $(n_1 + n_2 + n_3) \ll n_4$ şi $p = 1$, pentru calculul la echilibru se poate folosi formula:

$$K_p' = 3{,}75 \cdot 10^5 \frac{\alpha_p^4}{1 - \alpha_p} C_0^3 \qquad (25)$$

unde α_p este gradul de transformare, iar C_0 — concentraţia iniţială a ciclohexanului măsurată la intrarea în coloana catalitică. Cu aceeaşi instalaţie se studiază [17] şi dehidrogenarea *n*-butanelor la butadienă. Reacţia este efectuată pe un catalizator industrial de dehidrogenare.

O caracteristică interesantă a acestor metode cromatografice şi care se observă şi în acest caz este temperatura scăzută la care se efectuează determinările. Astfel, autorii menţionaţi efectuează dehidrogenarea *n*-butenelor la temperatura de 250°C.

Analiza produselor se face cu ajutorul a două coloane unite succesiv, fiecare cu lungimea de 4 m şi diametrul interior de 4 mm. Prima coloană conţine dinitril adipat 20% pe suport de cărămidă refractară, iar a doua dibutilftalat 12% pe acelaşi suport. Se observă că după primul impuls nu apare nici un component. La următoarele impulsuri apare numai butadienă pură, iar apoi încep să apară şi izomerii 1 şi 2 ai butenei. Autorii fac şi măsurători de căldură de adsorbţie, utilizînd coeficientul lui Henry, care depinde de temperatură după o lege exponenţială $\Gamma = Ae^{Q/RT}$. Coeficientul lui Henry se obţine din formula:

$$\Gamma = \frac{V_R}{v_{cat.}} \qquad (26)$$

unde V_R este volumul de retenţie, iar $v_{cat.}$ — volumul catalizatorului. Din panta dreptei obţinute în reprezentarea $\ln\Gamma = f(1/T)$ se poate calcula căldura de adsorbţie. Autorii obţin 2,4 kcal/mol pentru *n*-butenă şi 3,0 kcal/mol pentru butadienă.

Pentru studiul catalizatorilor de nichel, pe kieselgur, utilizat în reacţia inversă de hidrogenare a benzenului, un grup de cercetători sovietici [18] utilizează aceeaşi metodă cromatografică în reacţia

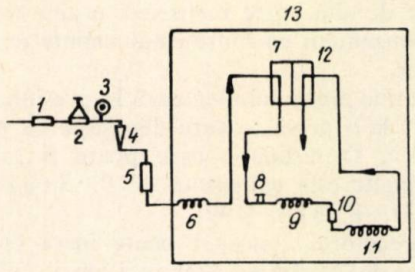


Fig. 8. Schema instalaţiei pentru determinarea activităţii catalizatorilor:

1 — uscător; *2* — reductor; *3* — manometru; *4* — rotametru; *5* — reactor de purificare a hidrogenului; *6* — spirală de preîncălzire; *7* — celulă de comparare a detectorului; *8* — introducerea probei; *9* — coloană I; *10* — reactor de hidrogenare a benzenului; *11* — coloană II; *12* — celulă de măsurare a detectorului; *13* — termostat.

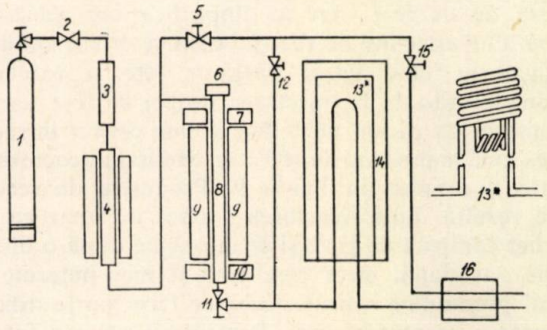


Fig. 9. Ansamblul microreactorului:

1 — bombă de hidrogen; *2* — regulator de presiune; *3* — unitate de dezoxidare *4* — uscător; *5* — regulator de presiune; *6* — orificiu de intrare în reactor; *7* — bloc de încălzire la intrare; *8* — reactor; *9* — încălzirea reactorului; *10* — bloc de încălzire la ieşire; *11* — ventil pentru controlul debitului (reactor); *12* — ventil pentru controlul debitului (cromatograf); *13* — coloană cromatografică; *14* — încălzirea coloanei; *15* — ventil pentru controlul debitului (detector); *16* — celula detectorului.

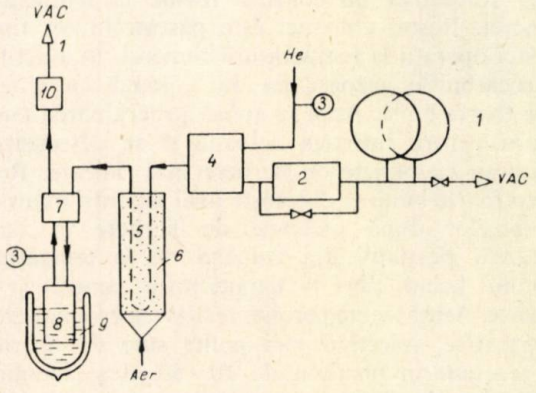


Fig. 10. Diagrama schematică a instalaţiei:

1 — vas de acumulare; *2* — dispozitiv de măsurare a probei; *3* — manometre; *4* — dispozitiv de injectare a probei; *5* — coloană; *6* — pat fluidizat; *7* — detector; *8* — tub de colectare a probei; *9* — azot lichid; *10* — regulator de presiune.

catalitică. Schema instalaţiei lor este prezentată în figura 8. Ca gaz purtător este utilizat hidrogenul, care participă în acelaşi timp şi la reacţia de hidrogenare a benzenului. Purificarea hidrogenului se face în reactorul 5 pe catalizator regenerat de nichel pe kieselgur. Coloana *1*, cu o lungime de 1 m şi diametrul interior de 6 mm, conţine o fază staţionară nepolară 20% pe suport de diatomit, iar coloana 2, cu o lungime de 2 m şi acelaşi diametru, conţine tricrezilfosfat pe suport. Toată instalaţia, cu excepţia reactorului 5, este termostatată la 90°C. Pentru micşorarea erorilor de introducere a probei se injectează un amestec de benzen — *n*-hexan 50: 50. Coloana *1* permite separarea benzenului de *n*-hexanul intro-

dus, și pe de altă parte realizează o amestecare mai bună a benzenului cu hidrogenul înainte de intrarea în reactor.

Instalațiile prezentate lucrează la presiunea atmosferică sau la o presiune care depășește cu puțin cea atmosferică. O instalație care poate fi folosită la presiuni înalte este construită de P. Steingaszner și H. Pines [19].

Microreactorul conceput poate lucra convenabil la presiuni de 70 atm și chiar mai mari. Dificultatea care intervine în construirea unui microreactor care să lucreze în condiții de presiune supraatmosferice este evaporarea treptată a reactanților lichizi și ieșirea neregulată a produselor de reacție din reactor. Utilizarea unor capilare înaintea reactorului ar uniformiza viteza de curgere, dar ar împiedica omogenizarea bună a amestecului de reacție, ceea ce este o condiție obligatorie, cînd gazul purtător este și reactant. Seringile utilizate la injectarea probei au fost seringi Hamilton cu piston de teflon și care permit introducerea pînă la presiuni de 100 atm. Montajul reactorului poate fi urmărit în figura 9. Produsele de reacție care rezultă după injectarea probei nu apar ca un pachet compact de gaze și se împrăștie după o distribuție gaussiană, efect care este și mai puternic în cazul presiunilor ridicate, ceea ce face foarte dificilă separarea cromatografică. Pentru aceasta s-a folosit un sistem original de captare a produselor de reacție. Prima porțiune a coloanei cromatografice a fost spiralată separat (fig. 9) și imersată într-un vas Dewar cu azot lichid. Produsele de reacție sînt captate total, iar apoi vasul Dewar este îndepărtat, și porțiunea respectivă de coloană revine la temperatura camerei. Restul coloanei este păstrat în tot timpul acestei operații la temperatura camerei. În acest timp hidrocarburile gazoase ies din coloană cu o rezolvare foarte bună. Apoi se aplică programarea temperaturii pentru întreaga coloană și se detectează și compușii cu puncte de fierbere mai ridicate. Rezolvarea foarte bună se datorește unei separări naturale a compușilor după punctele de fierbere în timpul încălzirii porțiunii din coloană de la temperatura azotului lichid, pînă la temperatura camerei și mai departe. Acest sistem permite realizarea cromatografiei preparative, injectînd mai multe sute de microlitri de reactant în porțiuni de 10—50 μl și menținînd porțiunea de captare a coloanei la temperatura azotului lichid.

Lucrarea [20] fără să aibă ceva nou în principiul instalației (fig. 10), prezintă o interesantă aplicație a metodei cromatografice în impulsuri la studiul izomerizării *n*-butenelor pe alumină, impregnată cu carbonat de sodiu.

Deoarece vîrfurile cromatografice sînt simetrice, se poate considera că raportul între concentrația substanțelor în concentrație gazoasă și concentrația în fază adsorbită este constant (izoterma de adsorbție liniară). Constanta de echilibru a adsorbției este dată de relația:

$$\frac{V_R^0}{w} = KRT \qquad (27)$$

unde:

V_R^0 este volumul de retenție corectat;
w — greutatea totală a catalizatorului;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută.

Se obține o dependență liniară între constanta de echilibru a adsorbției K și inversul temperaturii absolute. De asemenea, se obțin vitezele de reacție inițiale la diferite temperaturi, ceea ce dă posibilitatea calculării energiilor aparente de activare și permit o serie de concluzii în legătură cu mecanismul reacțiilor de izomerizare.

Instalațiile prezentate sînt utilizate la studiul reacțiilor monomoleculare sau bimoleculare, în care cel de-al doilea reactant este gazul purtător. O instalație construită pentru reacții bimoleculare, și anume pentru studiul cineticii sintezei dien cu anhidridă maleică pentru butadienă și izopren, este dată în lucrarea [21]. Autorii calculează energiile de activare pentru reacția cu butadienă și pentru reacția cu izopren, folosind pentru constanta de viteză expresia:

$$k = \frac{\log C_0/C}{C_{am}\, t} \qquad (28)$$

adică consideră reacția de ordinul I. În instalație se utilizează două coloane, din care una este formată cu anhidridă maleică 40%, saturată cu tricrezilfosfat pe suport de firebrick, iar cealaltă este utilizată pentru analize.

Utilizarea acestor tipuri de instalații în regim cromatografic prezintă o serie de avantaje în determinările cinetice, ușurînd foarte mult atît calculul energiilor de activare a reacțiilor cît și obținerea unor rezultate în legătură cu mecanismul de reacție. De asemenea, în cazul reacțiilor reversibile metoda cromatografică în impulsuri împiedică producerea reacțiilor inverse, ceea ce în regim dinamic obișnuit este imposibil. Aceste avantaje ale metodelor cromatografice de studiu favorizează utilizarea din ce în ce mai largă a acestora.

Bibliografie

1. Nicolescu, I. V. și Gruia, M. În: Rev. Chim., **16**, 1965, p. 550.
2. Bayer, E. Gaz chromatography. Elsevier Publishing Company Amsterdam/London/New York/Princetown, 1961.
3. * * * Advances in chromatography, Edward Arnold (Publishess) Ltd., London, 1965.
3. Brunauer, S., Emmett, P. H. și Teller, E. În: J. Am. Chem. Soc., **60**, 1938, p. 309.
4. Harkins, W. D. și Jura, G. În: Chem. Phys., **19**, 1951, p. 251—252.
5. Gaziev, G. A., Yanovsky, M. I. și Braznikov, V. V, Kinetika i Kataliz., **1**, 1960, p. 548—552.
6. Haneș, S., Bulăceanu, R. și Săndulescu, D. În: Rev. Chim., **16**, 1965, p. 506—509.
7. Ettre, L. S. și Carotti, G. În: La Chimica e l'industria., **42**, 1960, p. 864—869.
8. * * * Instrument News-the Perkin-Elmer Corporation-Norwalk Conecticut, **16**, nr. 3, 1965, p. 11.
9. Greene, G. A. și Pust, H. În: J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 55.
10. de Mourgues, L. În: Chim. Anal., **45**, 1963, p. 103—110.
11. Mosely, R. B. și Archibald, R. C. În: J. Catalysis., **2**, 1963, p. 131—137.
12. Krivoruciko, O. P., Yanovsky, M. I. și Nașivocinikov, M. B. În: Kinetika i Kataliz., 7, 1966, p. 763.
13. Kohes, R. J., Tobin, H. jr. și Emmett, P. H. În: J. Am. Chem. Soc., 77, 1955, p. 5 860—5 862.
14. Keith Hall, W. și Emmett, P. H. În: J. Am. Chem. Soc., 79, 1957, p. 2 091.
15. Roghinski, S. Z., Yanovsky, M. I. și Gaziev, G. A. În: Kinetika i Kataliz., 3, 1962, p. 529.
16. Hille, J. În: Chem. Techn., **8**, 1966, p. 466—469.
17. Semenenko, Z. I., Roghinski, S. Z., Yanovscky, M. I. În: Kinetika i Kataliz., 5, 1964, p. 490.
18. Zinin, V. G., Solozona, V. I. În: Him. i Tehnol. Topliv i Masel., **4**, 1965, p. 59—61.
19. Steingaszner, P. și Pines, H. În: Catalysis, **5**, 1966, p. 356.
20. Ogasawara, S. și Cvetanović, R. J. În: Catalysis, **2**, 1963, p. 45.
21. Berezkin, V. G., Kruglikova, V. S. și Salikova, N. A, DAN-SSSR, **158**, 1964, p. 182—185.
22. Jakerson, V. J. și Lafer, L. I. În: Neftehimiia, **2**, 1965. p. 264.

O. Comerzan

Un nou procedeu pentru obținerea molibdatului de sodiu cu caracteristici superioare

Molibdatul de sodiu este un produs al industriei chimice, fiind folosit ca reactiv antiseptic, în imprimerii, precum și la fabricarea unor pigmenți, de exemplu molibden-crom orange etc. [1], dar pe zi ce trece ocupă un loc de frunte ca reactiv pentru dozarea fosfaților. El este cunoscut sub forma anhidră Na_2MoO_4; dihidrat $Na_2MoO_4 . 2H_2O$ și decahidrat $Na_2MoO_4 . 10H_2O$. Studii cu privire la cunoașterea

Tabela 1

IMPURITĂȚILE DIFERITELOR TIPURI DE MOLIBDAT DE SODIU

Firma și țara / Caracteristici	Fischer Chemical Index	Baker Adamson	Mallinchrodt	Rosin	B.D.H.	Carlo Erba	Riedel de Haen	Merk	U.C.B.	Chemapol	Chiech	China	Reanal	Soiuzchimexport	Produs realizat
	S.U.A.	S.U.A.	S.U.A.	S.U.A.	Anglia	Italia	R.F.G.	R.F.G.	Belgia	R.S.C.	R. P. Polonă	R. P. Chineză	R.P.U.	U.R.S.S.	Republica Socialistă România
Conținut min, %	—	99,5	99–102	99	99	99	—	—	—	99	59 (MoO_3)	99	—	99	99
Substanțe insolubile în apă max., %	0,005*	0,005*	0,005*	0,01*	—	—	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,01*	0,02*	0,001
Cloruri (Cl) max., %	0,005*	0,005*	0,005*	0,005*	0,0015	0,001	0,005*	0,005*	0,005*	0,05*	0,005*	0,005*	0,005*	0,02*	0,0015
Sulfați (SO_4) max., %	0,015*	0,02*	0,015*	0,05*	0,02*	*0,01*	0,05*	0,005	0,03*	0,05*	0,02*	0,05*	0,005	—	0,005
Fosfați (PO_4) max., %	0,0005	0,0005	0,0005	0,001	0,001	0,0005	0,001	conf. det.	0,005*	conf. det.	0,0005	0,001	conf. det.	—	0,001
Metale grele (Pb) max., %	0,0005	0,002*	0,002*	0,003*	0,002*	0,0005	0,001*	0,001*	0,001*	0,001*	0,002*	0,003*	0,001*	0,005*	0,0009
Fier (Fe) max., %	—	0,001	0,001	—	0,002	—	0,001	—	—	—	—	—	—	—	—
Azot total (N) max., %	—	—	—	—	—	—	—	0,002	—	0,002	—	—	0,002	—	—
Azotați (NO_3) max., %	—	—	—	0,005	—	0,005	—	—	0,005	—	—	0,005	—	—	0,005
Săruri de amoniu (NH_4) max., %	0,001	—	0,001	0,01	0,02*	0,002	0,01	—	0,0025	—	0,005	0,01	—	—	0,01

* Impurități mai mari decît la produsul realizat în țara noastră.

acestor săruri au fost făcute de: Gentele [2], Ullik [3], Delafontaine [4], Funk [5], Boeke [6], și Traube [7].

Sînt cunoscute procedeele de fabricare a molibdatului de sodiu prin topirea trioxidului de molibden în amestec cu carbonat de sodiu sau cu hidroxid de sodiu [8]. Aceste procedee prezintă dezavantajul de a se realiza la temperaturi ridicate, necesitînd în același timp utilaje din materiale speciale.

Alte procedee cunoscute prevăd dizolvarea trioxidului de molibden în hidroxid de sodiu, rezultînd însă o serie de săruri cu rapoarte diferite între Na_2O, MoO_3 și H_2O [9—13].

Soluții de molibdat de sodiu mai pot fi obținute prin tratarea concentratelor de molibden cu soluții de hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu. Aceste soluții servesc pentru precipitarea molibdenului sub formă de molibdat de calciu sau de fier. Sinteza molibdatului de sodiu pe această cale se desfășoară destul de greu, deoarece soluția de carbonat de sodiu este stabilă la temperaturi scăzute, astfel încît eliminarea bioxidului de carbon se face greu.

Procedeul nou elaborat pentru fabricarea molibdatului de sodiu [14] înlătură dezavantajele procedeelor cunoscute prin aceea că introduce bicarbonat de sodiu într-o suspensie apoasă de trioxid de molibden pînă la atingerea *p*H-ului 7—8, încălzind la fierbere suspensia apoasă în timpul adăugării bicarbonatului de sodiu pentru eliminarea bioxidului de carbon, apoi se separă prin filtrare soluția de molibdat de sodiu rezultată. Soluția filtrată se concentrează și se cristalizează prin procedeele cunoscute, se esorează și se usucă în curent de aer cald.

Sinteza molibdatului de sodiu se bazează pe următoarea reacție:

$$MoO_3 + n\ H_2O + 2\ NaHCO_3 = Na_2MoO_4 \cdot m\ H_2O + 2CO_2 + (n—m)\ H_2O$$

Această reacție are loc ușor, datorită degajării bioxidului de carbon și solubilității mai mari a molibdatului de sodiu în apă.

Molibdatul de sodiu cristalizează ca dihidrat ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) între 10 și 100°C, iar sub 10°C ca decahidrat ($Na_2MoO_4 \cdot 10H_2O$).

Pentru obținerea sării anhidre (Na_2MoO_4) se încălzește dihidratul la 105°C.

În funcție de puritatea trioxidului de molibden și a bicarbonatului de sodiu se obține molibdat de sodiu tehnic, purificat, farmaceutic pentru analiză sau chimic pur.

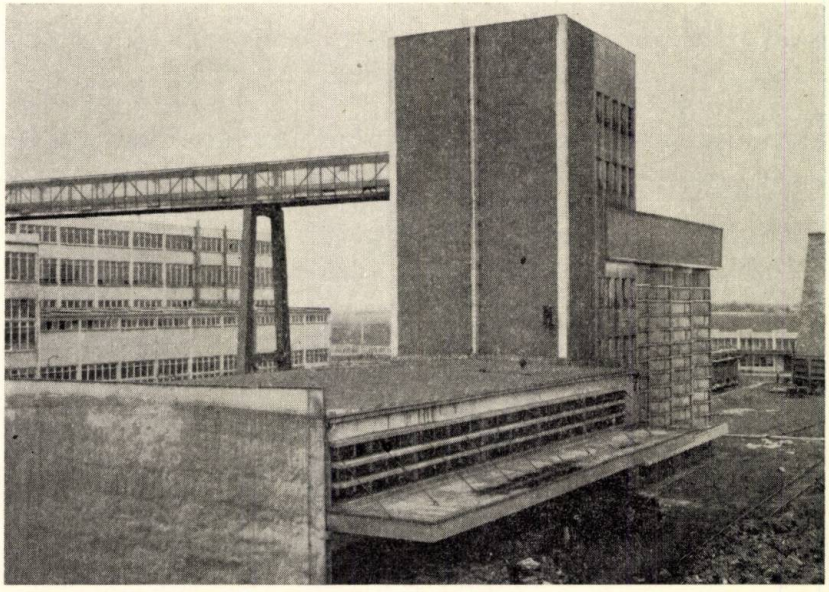
Prin recristalizări repetate se poate ajunge la un produs finit de mare puritate.

Pentru a se constata înalta puritate a produsului pentru analize obținut printr-o singură recristalizare este necesar să se urmărească tabela comparativă cu limitele de impurități ale produselor similare din străinătate (tabela 1) [15].

În concluzie rezultă că acest nou procedeu pentru obținerea molibdatului de sodiu după care se realizează produsul la fabrica de produse chimice « Reactivul » poate concura cu ușurință produsele similare din străinătate.

Bibliografie

1. Pascal, P. Traité de chimie minerale, II, 1932, p. 58.
2. Gentele, C. În: J. Prakt. Chem., **81**, 1860, p. 413.
3. Ullik V. În: Ann. **144**, 1867, p. 211.
4. Delafontaine, P. În: Arch. Sci. phy. nat., **2**, nr. 23, 1865, p. 14.
5. Funk, A. D. În: Ber., **33**, 1900, p. 3 698.
6. Bocke, I. În: J. Anorg. Chem., **50**, 1906, p. 359.
7. Traube, M. În: Ber. 1891 p. 3 074; Z. Anorg. Chem, **8**, 1895, p. 40.
8. Svamberg, L. F. și Struve, H. În: J. Prakt. Chem., **44**, 1848, p. 257—291; **54**, 1851, p. 288.
9. * * * Ullmans Enzyklopädie de technichen Chemie, **12**, 1960, p. 570.
10. Lemer, V. Y. și Kundranțev, M. Y. Reactivi și produse chimice, 1956, p. 108.
11. Sandor, R. Altalanos es anorganikus chemia, 1920, p. 754.
12. Blüchers, Aufkumftsbuch für die chemische Industrie., 1942, p. 617.
13. Duval, C. Traité de microanalyse minerale, II, 1955, p. 238.
14. Comerzan, O. Brevet al Republicii Socialiste România nr. 44239, M. I. Ch.
15. Fischer Chemical index-U.S.A. 1964, p. 283; Baker. Adamson U.S.A., 1959, p. 215; Mallinckrodt, U.S.A., 1960, p. 230; J. Rosin reagen chemical and Standards, U.S.A., 1960, p. 409; B.D.H. The Britisch Drug Houses Ltd), Anglia, 1964, p. 231; Carlo Erba, Italia, 1964, p. 267; Riedel de Haen, R.F.G., 1966, p. 231; Merk, R.F.G., 1967, p. 314; U.C.B., Belgia, 1967, p. 205; Chemapol, R. S. Cehoslovacă, **3**, 1964, p. 452; Chiech, R. P. Polonă, 1961, p. 140; China, R. P. Chineză, 1958, p. 70; Reanal, R. P. Ungară, 1961, p. 164; Soiuzchimexport, U.R.S.S., 1965, p. 280; Normă internă și buletin de analiză.



Vedere parțială a uzinei de anvelope „Danubiana".

Bella Calmanovici

RECUPERAREA ACIDULUI ACETIC DIN APELE REZIDUALE DE LA FABRICAREA 2-AMINO-6-METOXIBENZTIAZOLULUI

Apele reziduale de la fabricarea 2-amino-6-metoxibenztiazolului conţin CH_3COONH_4, alături de $(NH_4)_2$, SO_4 în concentraţii presupuse de, respectiv, 15 şi 5%

Problema recuperării CH_3COOH pentru reutilizarea lui în procesul de producţie prezintă două aspecte, şi anume: separarea CH_3COONH_4 de $(NH_4)_2\,SO_4$ şi trecerea CH_3COONH_4 în CH_3COOH, care trebuie obţinut în final.

Schimbătorii de ioni pot fi folosiţi pentru:

1. Transformarea sărurilor în acizii respectivi folosind fenomenul clasic de schimb $\rightleftarrows$ regenerare (schimbători de cationi).

2. Separarea $CH_3COOH - H_2SO_4$ folosind fenomenul de excludere ionică care se referă la separarea electroliţilor puternici de cei slabi şi care nu necesită regenerare (schimbători de cationi, schimbători de anioni).

3. Separarea $CH_3COOH - H_2SO_4$ prin reţinere selectivă a H_2SO_4 pe schimbători de anioni slab bazici sau reţinere şi eluţie selectivă de pe schimbători de anioni puternic bazici.

Deoarece producţia indigenă de schimbători de ioni este în măsură să furnizeze cantităţile de materiale necesare, s-a pus accentul pe folosirea lor în determinările efectuate. Schimbătorii de ioni studiaţi au fost:

— Cationit puternic acid şi anionit slab bazic produşi de UDI.*

— Vionit CS_2 şi CS_3 (cationiţi puternic acizi), AS_1 (anionit slab bazic) şi AT_1 (anionit puternic bazic), toţi produşi de Combinatul chimic- « Victoria ».

Pentru anumite comparaţii s-a folosit o serie de schimbători de ioni străini.

În cele ce urmează, problema recuperării acidului acetic va fi tratată folosind: schimbători de cationi; schimbători de anioni slab bazici; schimbători de anioni puternic bazici.

I. Determinări folosind schimbători de cationi

Material: cationit puternic acid — UDI —, dimensiunile coloanei: 62 cm × 5 cm^2.

a) *Trecerea sărurilor de amoniu în acizii respectivi*

Coloana în forma H se saturează la trecerea a 150 cm^3 apă reziduală. În efluent, după îndepărtarea apei din coloană, prima fracţiune conţine H_2SO_4 liber de CH_3COOH, iar apoi pînă la saturaţia coloanei — controlată prin creşterea bruscă a *p*H-ului efluentului — se culege o fracţiune de aproximativ 110 cm^3 care conţine $H_2SO_4 + CH_3COOH$.

HCl necesar pentru regenerarea coloanei: 40 g ($d = 1{,}19$) ca soluţie 10% vol; apa de spălare după regenerare: 3 vol/vol. material; debit de străpungere: 0,5—1 cm^3/min. cm^2.

Trecînd numai 50 cm^3 apă reziduală peste aceeaşi coloană în forma H, în efluent s-au cules: o fracţiune conţinînd H_2SO_4 liber de CH_3COOH (controlat prin titrare şi analiza gravimetrică a SO_4 ca $BaSO_4$), o fracţiune intermediară conţinînd ambii acizi şi o fracţiune conţinînd CH_3COOH liber de H_2SO_4 (controlat prin lipsa precipitatului la contractul cu o soluţie de $BaCl_2$).

S-a reluat operaţia cu fracţiunea intermediară pînă la separarea din nou a H_2SO_4 şi, respectiv, a CH_3COOH în două fracţiuni. În fracţiunile conţinînd un singur component concentraţia a fost determinată prin titrare cu NaOH $n/10$. Din însumarea ulterioară a conţinutului fracţiunilor de H_2SO_4 şi, respectiv, CH_3COOH şi raportarea la 50 cm^3 apă reziduală iniţial, rezultă o concentraţie a apei reziduale în CH_3COOH de 12% şi în H_2SO_4 de 4%. Cromatogramele respective de separare sînt prezentate în figurile 1 şi 2.

În ceea ce priveşte CH_3COOH separat pentru încărcarea a 150 cm^3 el reprezintă 45% (2,7 g) din CH_3COOH introdus. Din cei 2,7 g, 0,9 g prezintă concentraţia de 11%, 1,35 g de 5,5% şi 0,45 g de 1,8%. Micşorînd încărcarea, separarea practic totală a acidului acetic se prezintă astfel: 2,5 g cu concentraţia de 5% şi 0,8 g cu concentraţia de 1,4%.

La o încărcare de 25 cm^3 separarea va fi completă din prima străbatere a coloanei, dar concentraţia CH_3COOH va fi mai mică. Din contră, la o încărcare mai mare, separarea CH_3COOH va fi mai slabă, dar concentraţia acidului separat va fi mai mare. În acest caz este necesară reciclarea fracţiunii intermediare.

În continuare, toate determinările vor fi efectuate asupra acestei fracţiuni intermediare deoarece la operaţia de trecere a sărurilor în acizii respectivi are loc o separare preliminară care trebuie să se folosească.

Schimbul ionic depinde de eficacitatea (capacitatea de schimb) a fiecărui material. În tabela 1 se prezintă capacităţile de schimb ale cationiţilor româneşti comparativ cu unele materiale străine. Determinările au fost efectuate static pentru schimbul $NH_4 \longleftrightarrow H$.

Deci, pentru schimbătorii de ioni indigeni rezultă capacităţi cu totul comparabile cu materialele străine. Astfel se dovedeşte că în ceea ce priveşte fenomenul de schimb ionic cationitul UDI a fost bine ales.

* Materialele au fost sintetizate de ing. D. Costian.

b) *Determinări de separare* a H_2SO_4 — CH_3COOH *folosind schimbători de cationi (excludere ionică)*

În ceea ce privește separările prin excludere ionică, literatura de specialitate [2] arată că o importanță deosebită o are umiditatea intrinsecă a materialului, o dată cu cantitatea de apă crescînd permeabilitatea schimbătorului pentru neelectroliții solubili în apă. În tabela 1 sînt prezentate și rezultatele determinărilor umidității intrinsece a schimbătorilor indigeni și, pentru comparație, a celor străini.

Folosind tot schimbătorul UDI (forma H) și condițiile de lucru descrise la trecerea sărurilor de amoniu în acizii respectivi, pentru cantități variabile din fracțiunea intermediară se obține separarea acidului acetic după cum urmează: la încărcarea de 60 cm^3 fracțiune intermediară, CH_3COOH se separă 100% din CH_3COOH alimentat, din care 80% cu concentrația de 7,7, restul cu concentrația de 2,4%.

Alimentînd cu 70 cm^3 fracțiune intermediară se separă total de H_2SO_4 numai 95% din CH_3COOH, din care 78% cu concentrația de 10, 17%, cu concentrația de 3,3 și 5% cu concentrația de 0,3%.

Cu creșterea alimentării va crește și fracțiunea intermediară conținînd CH_3COOH neseparat, în schimb CH_3COOH separat va avea o concentrație mai mare.

Determinările comparative cu materialul Vionit CS_3 duc la rezultate puțin mai bune în sensul că la o încărcare de 70 cm^3 fracțiune intermediară separă tot 95% din CH_3COOH la concentrații ceva mai mari, și anume 80% din CH_3COOH separat prezintă concentrația de 11,4,16% concentrația de 3,3 și 4% concentrația de 1%. Toate condițiile de lucru au fost identice.

Se remarcă că pentru separări prin excludere ionică coloana rămîne tot timpul în forma H, evitîndu-se operațiile de regenerare și spălare. Tot pentru cazul excluderii ionice prezintă importanță spălarea urmelor de H_2SO_4, respectiv CH_3COOH de pe schimbător, cunoscînd că în primul caz o spălare rapidă poate duce la separări bune, iar în al doilea caz o spălare rapidă permite obținerea CH_3COOH într-o fracțiune îngustă, deci la concentrații mari (fig. 3).

În acest sens s-au efectuat determinări. În figurile 4 și 5 se prezintă curbele de spălare a H_2SO_4 și CH_3COOH prin numărul de spălări și timpul necesar. Pentru fiecare spălare s-au utilizat 10 cm^3 apă distilată pe gram de schimbător uscat (fig. 4 și 5).

Luînd în considerație curbele de spălare, se constată spălarea foarte grea a urmelor de H_2SO_4 de pe Dowex 50 × 8, o spălare normală de pe materialele Kastel C 300 și cationit UDI, de asemenea spălarea relativ mai ușoară de pe materialele Vionit CS_2 și CS_3. În ceea ce privește CH_3COOH, spălări deosebit de anevoioase au loc în cazul schimbătorilor Wofatit CP și Wofatit P.

II. Determinări folosind schimbători de anioni slab bazici

a) *Schimb ionic*

Materiale: AS_1, UDI; coloane: 15 cm × 5 cm^2; debit: 1 cm^3/cm^2. min.

La trecerea unei soluții conținînd H_2SO_4 și CH_3COOH peste un anionit slab bazic în forma OH

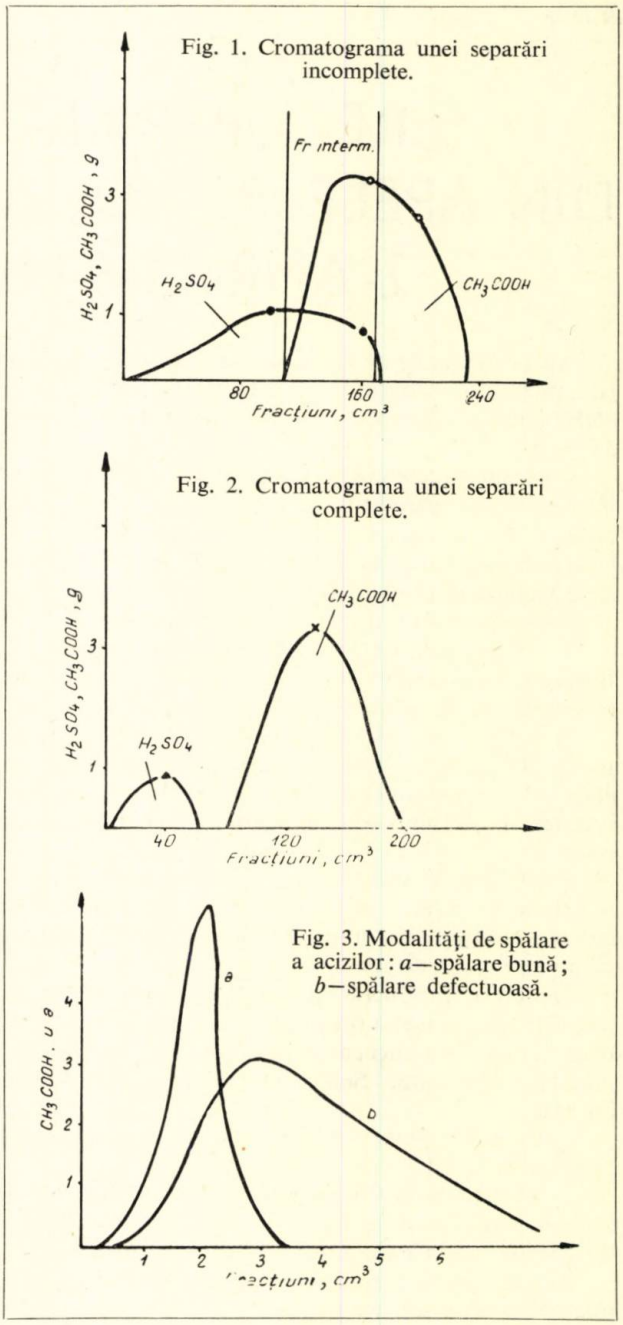


Fig. 1. Cromatograma unei separări incomplete.

Fig. 2. Cromatograma unei separări complete.

Fig. 3. Modalități de spălare a acizilor: *a*—spălare bună; *b*—spălare defectuoasă.

Tabela 1

Material	Eficacitate, mE/g	Umiditate intrinsecă, %
Cationit UDI	3,0	15
Vionit CS_2	2,7	16
Vionit CS_3	2,8	24
Dowex 50 X 8	2,8	16
Ionac 240	2,7	21,5
Wofatit KPS	2,8	13
Wofatit CP	1,3	19
Wofatit F	1,9	13

sau CO_3, SO_4 se schimbă cu unul dintre ei, în timp ce CH_3COOH nu este afectat, el apărînd în efluent. Aceasta are loc pînă la saturarea coloanei cu ioni SO_4, în care caz sînt necesare regenerarea (readucerea în forma OH sau CO_3) și spălarea respectivă a exce-

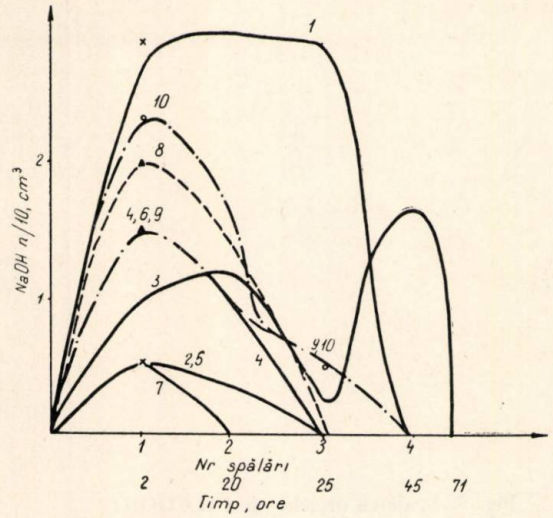


Fig. 4. Spălarea urmelor de H_2SO_4:
1 — Kastel C 300; *2* — Ionac 240; *3* — Dowex 50 × 8; *4* — CS_2; *5* — CS_2; *6* — Wofatit KPS; *7* — Wofatit CP; *8* — Wofatit F; *9* — Amberlit IRC-50; *10* — cationit UDI.

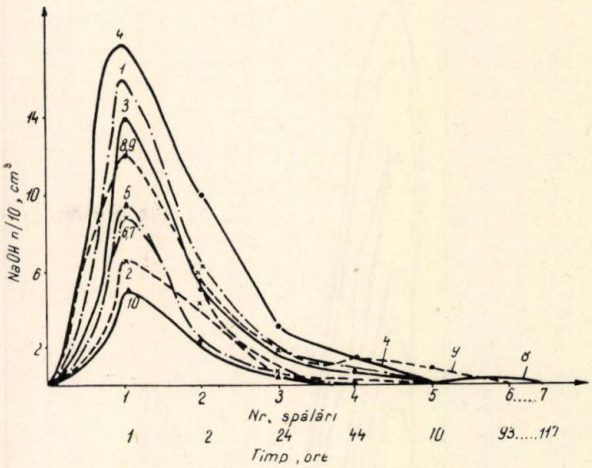


Fig. 5. Spălarea urmelor de CH_3COOH:
1 — cationit UDI; *2* — CS_2; *3* — CS_2; *4* — Kastel C 300; *5* — Wofatit KPS; *6* — Dowex 50 × 8; *7* — Amberlit IRC — 50; *8* — Wofatit CP; *9* — Wofatit F; *10* — Ionac 240.

sului de reactiv. Pentru regenerarea coloanelor sînt necesare 15 g NaOH, respectiv Na_2CO_3, (ca soluții 10% gr.). Deoarece schimbătorul UDI prezintă o spălare mai grea după regenerare (fig. 6) decît materialul similar AS_1, pentru determinări a fost folosit acesta din urmă.

La alimentarea coloanei cu 60 cm³ fracțiune intermediară, CH_3COOH separă 100%, dar cu concentrații mai mici decît în cazul folosirii schimbătorilor de cationi. Astfel, schimbătorul AS_1 forma OH prezintă următoarele concentrații procentuale: 25% din CH_3COOH la concentrația de 6,3%; 28% de 4,5; 25% de 1,3; 12% de 0,4; 8% de 0,24 și 2% sub 0,2%.

CH_3COOH separat folosind ca suport materialul AS_1 forma CO_3 prezintă următoarele concentrații procentuale: 63% din CH_3COOH la concentrația de 5,4; 11% de 0,5; 5% de 0,35; 2% de 0,17 și 10% sub 0,15%.

b) *Excludere ionică*

Material: AS_1, forma SO_4; coloana: 62 cm × 5 cm²; debit: 1 cm³/min. cm²; H_2SO_4 necesar pentru aducere în forma SO_4: 12 g (ca soluție 10% gr.); apă de spălare necesară: 25 vol/vol.

La încărcarea coloanei cu 60 cm³ fracțiune intermediară, are loc fenomenul de excludere ionică cu totul similar determinării cu ajutorul schimbătorilor de cationi. În acest caz însă separările sînt inferioare celor obținute anterior. Separarea nu este totală, iar CH_3COOH care apare liber de H_2SO_4 prezintă concentrații mult mai mici, și anume: din totalul CH_3COOH ieșit din coloană liber de H_2SO_4 53% prezintă concentrația de 3,8, 28% de 2,0, 9% de 1,0 și 11% cu concentrația de 0,26%.

Și în cazul determinărilor folosind schimbători slab bazici (excludere și schimb) s-a considerat necesară urmărirea spălărilor urmelor de SO_4 pentru separare bună în cazul excluderii și urmelor de CH_3COOH pentru obținerea unui acid cît mai concentrat în ambele cazuri. Modul în care se comportă schimbătorii indigeni comparativ cu cei străini este arătat în figurile 7, 8, *a* și *b*. Se constată că, în ceea ce privește spălarea urmelor de CH_3COOH, schimbătorii românești prezintă o comportare normală. Materialele Duolite A_3, Ionac A 300, Merk II se spală foarte greu.

Spălarea urmelor de SO_4 are loc foarte ușor în cazul schimbătorului AS_1, ceea ce ar fi o indicație că el se pretează la separări folosind tehnica excluderii, dacă concentrațiile CH_3COOH separat nu ar fi atît de scăzute.

Reținerea H_2SO_4 prin schimbul cu OH sau CO_3 are legătură cu capacitatea de schimb specifică a fiecărui material. Excluderea ionică are legătură, de asemenea, cu umiditatea intrinsecă. În tabela 2 se prezintă eficacitățile schimbătorilor slab bazici determinate în urma schimbului $SO_4 \leftarrow\rightarrow OH$, precum și umiditățile respective.

III. Determinări folosind schimbători de anioni puternic bazici

a) *Reținerea și eluția* CH_3COOH

Material: AT_1 forma SO_4; coloana: 62 cm × 5 cm²; debit: 0,5—1 cm³/min. cm²; H_2SO_4

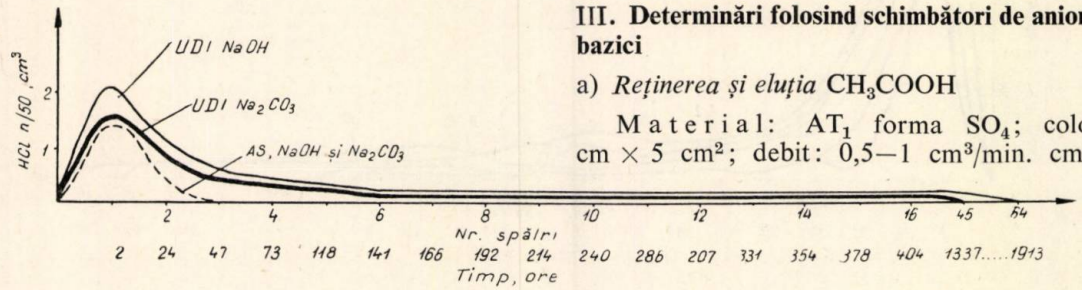


Fig. 6. Spălarea urmelor de NaOH și Na_2CO_3.

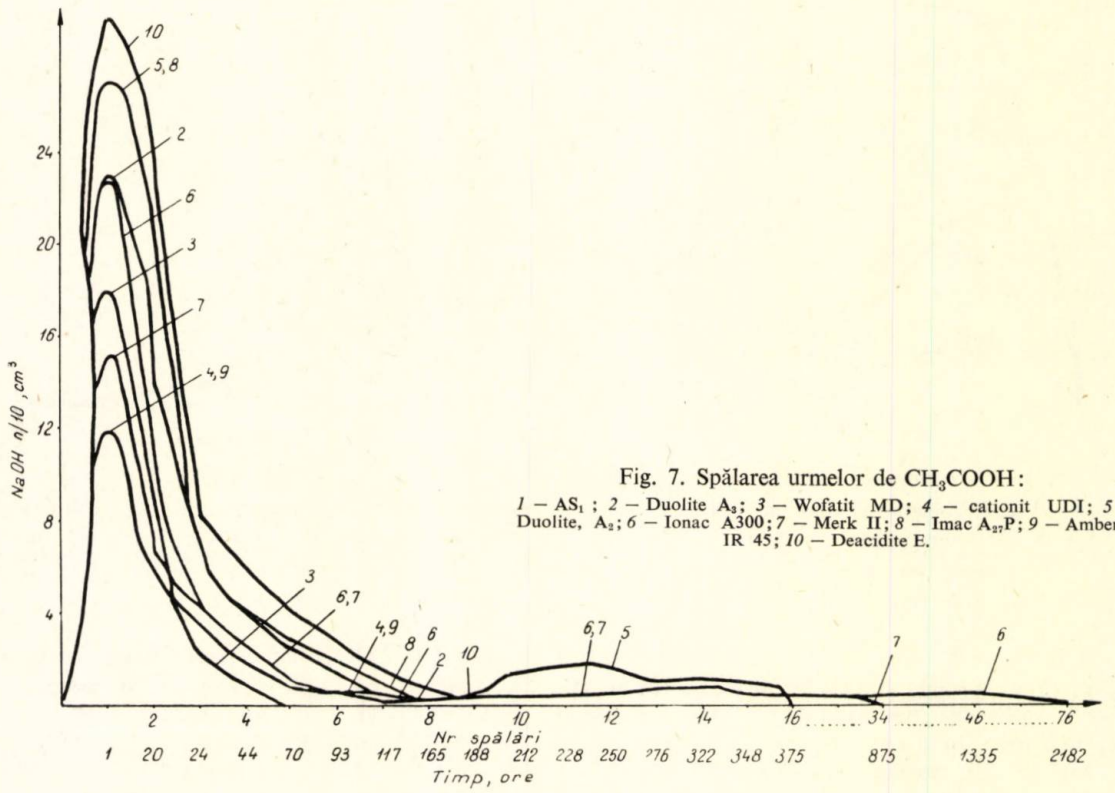
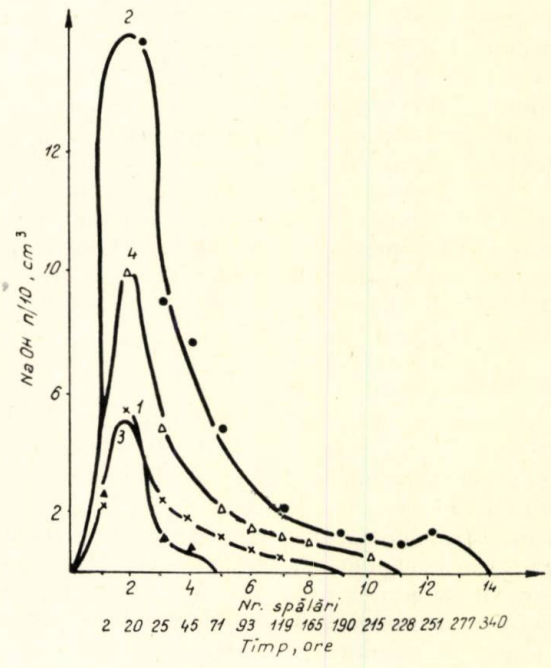
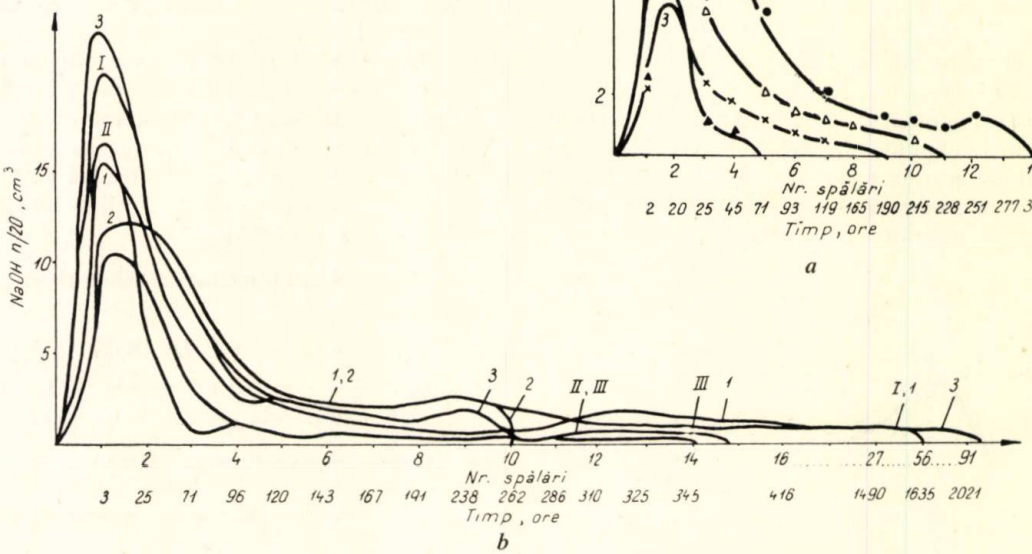


Fig. 7. Spălarea urmelor de CH_3COOH:

1 — AS_1 ; *2* — Duolite A_3; *3* — Wofatit MD; *4* — cationit UDI; *5* — Duolite, A_2; *6* — Ionac A300; *7* — Merk II; *8* — Imac $A_{27}P$; *9* — Amberlit IR 45; *10* — Deacidite E.



a



b

Fig. 8. Spălarea urmelor de H_2SO_4:

a: 1 — AS_1; *2* — Duolite A_3; *3* — Wofatit MD; *4* — Imac $A_{27}P$.

b: 1 — cationit UDI; *2* — Amberlit IR 45; *3* — Deacidite E; *I* — Ionac A300; *II* — Deacidite A_2; *III* — Merk *II*.

necesar pentru aducerea schimbătorului în formă SO_4 50 g (ca soluție 10% gr); apă de spălare după regenerare: 20 vol./vol.

La trecerea apei reziduale, CH_3COOH se reține selectiv pînă la saturare (300 cm³). Se încearcă apoi eluția CH_3COOH de pe schimbători cu o cantitate de H_2SO_4 mai mică decît cea necesară urmărind, pe de o parte, scoaterea acidului acetic de pe material cu trimiterea lui în efluent și reținerea SO_4, pe de altă parte, în felul acesta schimbătorul pregătindu-se pentru o nouă determinare. S-a constatat totuși că numai 5% din CH_3COOH apare în efluent liber de SO_4.

b) *Reținerea* H_2SO_4

Se lucrează în aceleași condiții ca la determinarea anterioară, numai secțiunea coloanei a fost modificată de la 5 la 1 cm².

La străbaterea coloanei de către 125 cm³ apă reziduală, schimbătorul trece în forma CH_3COO^-. Se spală cu apă lipsită de săruri urmele de SO_4 (2 vol./vol.). La trecerea a 120 cm³ fracțiune intermediară se va efectua schimbul între H_2SO_4 din

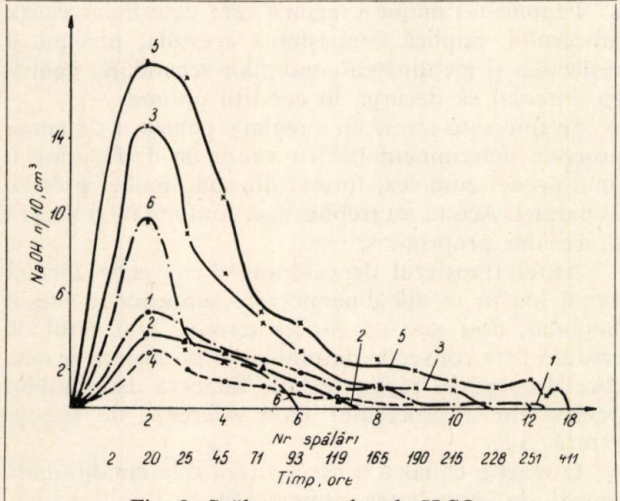


Fig. 9. Spălarea urmelor de H_2SO_4:
1 — Allassion AQ 17; *2* — AT_1; *3* — Deacidite FF; *4* — Relite 3A; *5* —Wofatit L 150; *6* — Dowex 2.

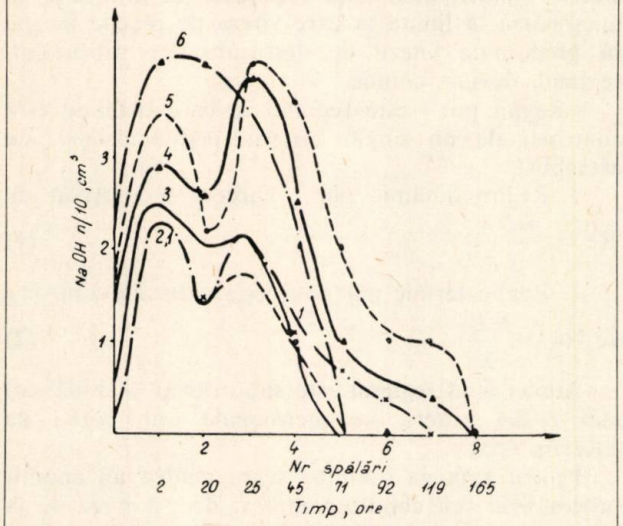


Fig. 10. Spălarea urmelor de acid acetic:
1—Allasion AQ 17; *2*—AT_1; *3*—Deacidite FF; *4*—Relite 3A; *5*—Wofatit L 150; *6*—Dowex 2.

Tabela 2

Schimbători slab bazici	Eficacitate, mE/g $SO_4 \longleftrightarrow OH$	Umiditate, %	Schimbător puternic bazic	Eficacitate, mE/g $SO_4 \longleftrightarrow OH$	Eficacitate, mE/g $CH_3COO \longleftrightarrow OH$
AS_1	2,5	12,6	AT_1	1,5	2,0
Duolite A_3	3,1	23,0	Allassion AQ 17	1,4	2,5
Wofatit MD	5,3	32,0	Relite 3 A	0,9	1,5
Anionit UDI	3,2	25,0	Dowex 2	1,9	1,9
Duolite A 2	5,9	18,0	Wofatit L 150	5,0	4,0
Ionac A 300	4,6	40,0	Deacidite FF	1,2	2,3
Merk II	4,4	17,7			
Imac A 27 P	2,6	36,6			
Amberlite IR 45	2,6	21,7			
Deacidite E	5,2	41,0			

apa de alimentare și CH_3COOH reținut în prima operație. În efluent se obține CH_3COOH în următoarele concentrații procentuale: 75% din CH_3COOH prezintă concentrația de 13,3%, 8,5% din CH_3COOH de 6,5%, 8% din CH_3COOH 2,5%, 3,5% CH_3COOH cu 1,2% și 5% CH_3COOH cu concentrația de 0,4%.

Și în cazul schimbătorilor puternic bazici s-au efectuat determinări comparative în ceea ce privește spălarea urmelor de H_2SO_4 și CH_3COOH (fig. 9 și 10), precum și eficacitățile de schimb în ciclurile $SO_4 \longleftrightarrow OH$ și $CH_3COO \longleftrightarrow OH$ (tabela 2) — pentru schimbătorii AT_1 și cîțiva schimbători puternic bazici străini.

Schimbătorul AT_1 prezintă caracteristicile unui material cu totul comparabil schimbătorilor străini de același tip.

Concluzii

După trecerea sărurilor în acizii respectivi, eluția cu ajutorul schimbătorilor de cationi prezintă importanță prin faptul că se evită regenerarea. Reciclarea fracțiunii intermediare la încărcări mai mari poate duce la obținerea unui CH_3COOH cu concentrații de peste 10%. Varianta folosind schimbători puternic bazici cu reținerea H_2SO_4 are avantajul obținerii unui CH_3COOH de concentrație ridicată, necesită în plus o cantitate destul de mică, de altfel, de apă de spălare. Aducerea în forma CH_3COO — a schimbătorului scoate din circuit o cantitate de apă reziduală degajînd astfel schimbătorul de cationi inițial. CH_3COOH aferent acestei ape se recuperează pe măsura înlocuirii sale cu SO_4^{2-}. De asemenea, la operația de aducere în forma CH_3COO — a filtrului, în efluent se obține o soluție de $(NH_4)_2SO_4$ de concentrație 5—10% care poate fi utilizată în anumite scopuri.

Apele reziduale cu care s-au efectuat determinările au fost puse la dispoziție de secția coloranți din ICECHIM.

Bibliografie

1. Bauman, W. Ion Exch. Technology, Acad. Press. Inc. Publishers, New York, 1956.
2. Blasius, E. Chrom. u. Ionenaust. in der Anal. u. Präparativen Chemie, **46**, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1958.
3. Calmanovici, B. În: Rev. Chim., nr. 2, 1964.
4. Ionescu, T. Schimbători de ioni, București, Ed. tehnică, 1961.
5. Lederer, A. Chromatography, Ed. Publ. New York, 1955.

M. Nicoloiu

STAȚIA-PILOT

Unele aspecte în legătură cu factorii ce influențează alegerea utilajelor

Tehnologia chimică este în continuă transformare, în sensul descoperirii de noi substanțe, noi metode de lucru din ce în ce mai perfecționate atît din punct de vedere al recepturilor de fabricație cît și al aparaturii folosite.

Se poate imagina că nu există proces tehnologic, reacție chimică, proces fizic, despre care să se poată afirma cu certitudine că s-a spus totul, că nu mai este posibilă o îmbunătățire, care odată găsită, să facă procesul mai economic, mai competitiv.

În tehnologia chimică pilotarea reprezintă o posibilitate de prim rang, pentru găsirea și adaptarea soluțiilor eficiente. Ea reprezintă elementul de legătură dintre faza cercetării de laborator și realizarea producției industriale, elementul care poate găsi multiple răspunsuri pentru o serie întreagă de probleme greu de prevăzut chiar în cazul celei mai competente cercetări de laborator.

Pilotarea este o treaptă a cercetării. Ea începe de la elaborarea schemei tehnologice pe hîrtia din fața proiectantului. Atunci procedeul începe să capete alt contur, noi dificultăți, noi semne de întrebare se pun în fața celor ce sînt chemați să rezolve noua tehnologie. Urmărindu-se posibilitatea realizării continuității procesului, rezultă o serie de mijloace de a-l intensifica dar tot atîtea de a-l rata, în cazul că nu sînt apreciați în mod just toți factorii ce pot interveni atît în sens pozitiv cît și negativ.

Deci, stația-pilot reprezintă acea muncă de cercetare, în care se proiectează, se execută și se cercetează un produs nou sau o tehnologie nouă într-o instalație cu o producție mică. Această cercetare este finalizată prin elaborarea unui proces tehnologic, a elementelor de bază ce pot da o temă de proiectare pentru o instalație industrială și a elementelor ce pot duce la elaborarea unui studiu tehnico-economic, și anume date în legătură cu caracteristicile materiilor prime și finite precum și date pentru bilanțul de materiale și bilanțul termic.

Din ansamblul problemelor, se vor analiza în continuare unele aspecte privind alegerea judicioasă a unui utilaj component de instalație-pilot, ținînd seama de: procesul determinant, similitudine, posibilitatea de refolosire a unui aparat existent.

I. Procesul determinant ce are loc în aparat; « conceptul REGIM »

Fenomenul numit « regim » care determină viteza procesului implică cunoașterea acestuia, precum și realizarea și menținerea condițiilor secundare, pentru ca procesul să decurgă în condiții optime.

Se folosește termenul « regim » pentru a desemna procesul determinant pentru viteza de desfășurare a unui proces complex, format din mai multe procese în paralel. Acesta nu trebuie însă confundat cu natura procesului propriu-zis.

Astfel transferul de căldură la convecție forțată avînd loc în mediu dinamic este subordonat vitezei fluidului, deși este un proces termic. Transferul de căldură prin convecție naturală este un proces termic, care decurge în regim termic, factorul determinant pentru viteza procesului fiind diferența de temperatură ΔT.

O reacție chimică a cărei viteză este condiționată numai de eficacitatea amestecării reactanților prin agitare este subordonată unui regim dinamic. Mărind efectul agitării pînă cînd rezistența la difuziune se micșorează la limita la care viteza de reacție începe să predomine viteza de desfășurare a procesului, regimul devine chimic.

« Regim pur » este regimul în care sistemul este controlat de un singur criteriu nedimensional, de exemplu:

— Regim dinamic pur — curgere — controlat de

$$\mathrm{Re} = \frac{wD}{\mu} \qquad (1)$$

— Regim termic pur convecție naturală controlat de

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha L}{\lambda} \qquad (2)$$

Atunci cînd regimul este subordonat la două sau mai multe criterii nedimensionale este vorba de « Regim mixt ».

Pentru a putea schimba scara pentru un anumit proces fizic sau chimic complex, deci a trece de la laborator la fază de pilot și de la aceasta la instalația industrială trebuie satisfăcută condiția ca: regimul să fie relativ pur sau să se găsească regimul predo-

minant (grupurile nedimensionale nefiind compatibile) și ca regimul să nu-și modifice tipul, cînd se schimbă scara de lucru.

Tipul regimului predominant într-un proces chimic sau fizic dat se poate determina prin urmărirea efectului temperaturii și al agitării asupra vitezei procesului.

Efectul temperaturii se manifestă astfel: creșterea temperaturii duce în general la scăderea rezistenței factorilor ce frînează reacțiile chimice.

Aceasta se exprimă prin ecuația lui Arrhenius:

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}} \tag{3}$$

În cazul fenomenelor fizice — transfer de masă sau de căldură — efectul temperaturii se manifestă mai ales în cazul fazei lichide. Astfel, în cazul transferului de masă, efectul temperaturii se manifestă prin accelerarea proceselor, datorită creșterii coeficientului de difuziune, iar în cazul transferului de căldură, prin reducerea viscozității, ca urmare a creșterii temperaturii.

Ecuațiile sînt de aceeași formă:

$$F = \frac{1}{\mu} = Be^{-\frac{E_\nu}{RT}} \tag{4}$$

$$D = Ce^{-\frac{E_d}{ET}} \tag{5}$$

în care:

F este fluiditatea reciprocă a viscozității;
E_ν — energia de activare a viscozității;
E_d — energia de activare a coeficientului de difuziune;
D — difuzibilitatea;
A, B, C — constante; $A = aT^{1/2}$; $B = bT^{1/2}$; $C = cT^{1/2}$.

În cazul transferului de masă ecuația ce exprimă variația difuzibilității cu temperatura este valabilă în cazul difuziunii moleculare. În majoritatea cazurilor cînd în procese participă fluide, procesul hidrodinamic nu poate fi exclus, el poate, sau nu, determina viteza procesului global.

În cazul în care transferul de masă este turbulent intervin și fluiditatea și difuzibilitatea. Ecuația este de forma:

$$D^a F^b = \left(Ce^{-\frac{E_d}{RT}}\right)^a \left(Be^{-\frac{E_\nu}{RT}}\right)^b Ke^{-\frac{E_d + \nu}{RT}} \tag{6}$$

Deci energia de activare determinată experimental este suma energiilor de difuziune și fluiditate.

Efectul temperaturii se exprimă prin coeficientul de 10°C, care reprezintă raportul dintre viteza procesului la 25°C și viteza procesului la 15°C.

În cazul reacțiilor chimice reacția lui Arrhenius poate fi scrisă:

$$\log \frac{K_T + 10}{K_T} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+10}\right) = \frac{10\,E}{RT_m^2} \tag{7}$$

$$T_m = \sqrt{T(T+10)} \tag{8}$$

Ecuații similare rezultă pentru coeficientul de 10°C, pentru cazul în care se exprimă fluiditatea sau difuziunea, substituind pe E cu E_ν sau E_d.

Valoarea numerică a coeficientului de 10°C caracterizează diversele regimuri posibile.

Regimul chimic este caracterizat de valori, pentru coeficientul de temperatură (10°C), cuprinse între 2 și 4.

Procesele de transfer de masă în fază lichidă la presiune atmosferică au valori pentru coeficientul de temperatură în jurul cifrei 1,24.

Procesele de transfer de căldură prin convecție în fază lichidă au valori pentru coeficientul de temperatură sub 1,1.

Valorile mai mici pentru ultimele două cazuri se explică prin aceea că energia de activare pentru viscozitate sau difuziune este mai mică valoric decît energia de activare a reacțiilor chimice. De asemenea, în timp ce viteza procesului chimic este proporțională cu constanta vitezei de reacție, exponenții fluidității și difuzibilității au valori mai mici decît 1, putînd fi chiar apropiați de 0.

În fază gazoasă viscozitatea și difuzibilitatea nu pot fi exprimate prin ecuații exponențiale, în timp ce reacțiile în fază gazoasă respectă ecuația lui Arrhenius.

Viscozitatea gazelor este aproximativ independentă de presiune și este proporțională cu $T^{1/2}$:

$$\mu = B'\ T^{1/2}$$

Coeficientul de difuziune:

$$D = C'\ T^x$$

unde x are valori cuprinse între 3/2 și 2 funcție de gaz.

Coeficientul de conductivitate:

$$k = a\ \mu\ C_v$$

în care:

μ este viscozitate dependentă de temperatură;
C_v — căldură specifică la volum constant.

Coeficientul de temperatură pentru transferul de căldură sau masă în fază gazoasă la temperatura ordinară are valori în jurul cifrei 1,01.

Efectul agitării

Efectul agitării se manifestă prin gradul de turbulență în mediul fluid, care reduce grosimea filmului de separare, avînd ca efect diminuarea rezistenței de convecție la procesele de transfer de căldură și de masă.

Ecuația generalizată pentru transferul de căldură este de forma:

$$\left(\frac{\alpha L}{\lambda}\right) = \left(\frac{\rho\, v\, L}{\mu}\right)^x \left(\frac{C_p\, \mu}{\lambda}\right)^p$$

în care:

α este coeficientul de transmitere a căldurii în film;
λ — conductibilitatea termică a fluidului;
L — lungimea;
v — viteza sau rata agitării.

Ecuația generalizată pentru transferul de masă este de forma:

$$\frac{KL}{D} = \left(\frac{\rho v L}{\mu}\right)^x \left(\frac{C_p \mu}{\lambda}\right)^q$$

în care:

L este coeficient de transfer de masă;

D — coeficient de difuziune.

Comparînd pentru același sistem două valori ale lui v. rezultă pentru transferul de masă sau căldură următoarea relație:

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{K_2}{K_1} = \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^x$$

Deci efectul agitării se poate exprima prin exponentul x al numărului Reynolds în ecuația criterială generală pentru transferul de căldură sau de masă, cînd temperatura și presiunea sînt constante.

Exponentul x se determină experimental.

Exponenții x ai numărului Reynolds apropiați de zero indică regimul chimic, domeniul $0{,}5 < x < 0{,}8$ caracterizează regimul dinamic turbulent cu interfață fixă, iar domeniul $3 < x < 5$ caracterizează regimul dinamic cu interfață liberă.

Coeficientul de temperatură cuprins între 1,5 și 2 și exponenții numărului Reynolds $0 < x < 0{,}5$ indică un regim mixt chimic, dinamic.

După stabilirea regimului predominant urmează abordarea problemei similitudinii

În acest domeniu există numeroase lucrări în literatura de specialitate, însă o metodă clară de aplicare practică pentru sisteme complicate, cum este regimul chimic, nu poate fi elaborată din următorul motiv:

Stările de similitudine importante sînt: similitudine geometrică, mecanică, termică și de difuziune și similitudinea chimică. În ordinea în care au fost enumerate, următorul presupune existența stării de similitudine precedente. Rezultă deci că este foarte ușor de realizat o similitudine geometrică, dar cel mai greu similitudinea chimică, care presupune:

1. Similitudine geometrică, adică existența unui raport constant între lungimile corespondente ale corpurilor comparate:

$$L_r = \frac{L'}{L}$$

în care:

L' este lungimea caracteristică a prototipului;

L — lungimea caracteristică a modelului.

2. Similitudine mecanică, adică raportul forțelor componente ce acționează asupra sistemului este constant, ceea ce presupune realizarea similitudinii dinamice și traiectoriei corespondente ale particulelor sistemului în timp, aceasta presupunînd realizarea similitudinii cinematice.

3. Similitudine termică, adică rapoarte constante între diferențele de temperatură ce se stabilesc între perechi de puncte corespondente și rapoarte constante între diferențele de concentrație ce se stabilesc între perechi de puncte corespondente, ceea ce presupune și realizarea similitudinii de difuziune.

4. Similitudine chimică, caracterizată prin existența unor rapoarte constante între diferențele de concentrație care se stabilesc între perechi de puncte corespondente, la intervale de timp corespondente.

Deci, pentru a putea realiza criteriile de similitudine trebuie respectată ordinea în care au fost enumerate. Nu putem conta pe similitudine mecanică și nu o putem realiza, dacă nu am rezolvat în prealabil similitudinea geometrică.

De aici rezultă importanța determinării regimului predominant, deoarece dacă la prima vedere un regim oarecare ar părea că este predominant chimic, atunci pentru a respecta similitudinea ar trebui realizate toate condițiile de similitudine anterioare (lucru greu de realizat în practică). Determinînd regimul predominant se constată că este în regim predominant termic, de difuziune sau chiar numai dinamic, situație cu mult mai ușor de rezolvat din punctul de vedere al similitudinii. Trebuie amintit că la ora actuală atunci cînd este vorba de alegerea unui tip de aparat pentru pilot și apoi cînd se proiectează instalația industrială nu se acordă atenția cuvenită acestor probleme. Deși există destulă literatură de specialitate nu există suficientă experiență în domeniul respectiv și nici nu sînt date în literatura respectivă exemple concrete de rezolvare a problemei.

II. Alegerea tipului de aparat (pentru un procedeu unitar dat) care poate da performanțele cele mai bune

O formulă magică care ar putea duce la soluția optimă nu există. Această alegere implică un studiu laborios deoarece necesită o serie de date din literatura de specialitate, și o sumedenie de constante fizice și chimice, acestea avînd în vedere noutatea procedeului nu pot fi găsite în literatură. La aceasta se adaugă faptul că, deși aparatul proiectat constituie în majoritatea cazurilor un prototip, se impune ca aparatul să funcționeze bine fără modificări.

De multe ori, urmărindu-se micșorarea termenului dintre terminarea cercetării și executarea pilotului se adoptă aparate care au numai vagi șanse să corespundă scopului propus. Aparatul instalat funcționează cu un randament scăzut, se menține în instalația respectivă, dar nu poate furniza criterii de proiectare pentru instalația mare. Din acest motiv, în multe instalații-pilot se obține produsul dorit, dar este greu să se realizeze o instalație industrială competitivă.

De aceea se poate afirma că trebuie căutate căi de mărire a eficienței cercetării în pilot. S-ar putea adopta eventual următorul mod de lucru, cu modificări în funcție de situație.

Problema nouă de cercetare care implică o tehnologie nouă sau numai cîteva aparataje noi și care ar necesita o pilotare trebuie să includă încă din primele faze ale cercetării de laborator și proiectantul pilotului. Din laborator trebuie gîndit asupra schemei tehnologice posibile, asupra proceselor unitare deci ale aparatelor ce compun schema tehnologică; de asemenea trebuie studiate diversele constante fizice și chimice necesare proiectantului luînd în considerare criterii de similitudine. Pentru a putea indica materialul de construcție a aparaturii cu rezistență satisfă-

cătoare și care poate îndeplini și alte condiții (de exemplu conductibilitate termică) sînt necesare și probe de coroziune.

Este de dorit ca din laborator să se lucreze în flux tehnologic continuu. Trebuie evitat cît mai mult aparatura de sticlă, aceasta nefiind justificată decît în măsura în care se fac încercări preliminarii asupra etapelor izolate ale proceselor chimice.

Nefolosind încă din laborator aparatura adecvată nu pot fi efectuate cercetări în domenii largi, necesare stabilirii a cît mai multor parametri optimi de operare. Pentru a putea realiza acestea cît mai eficient și economic se face simțită existența unor aparate standard de laborator ca: pompe dozatoare de debit mic, dozatoare pentru prafuri solide, vase de reacție pentru presiune sau vid, cu încălzire-răcire, cu diverse posibilități de agitare, cu multiple posibilități de măsură a parametrilor variabili și cu rapide posibilități de golire și spălare, diverse schimbătoare de căldură, coloane de spălare, distilare, absorbție și adsorbție, aparate de fluidizare, dizolvatoare și omogenizatoare continue, dispozitive de măcinare, sitare, filtrare etc. Toate acestea ar trebui să existe în stare de perfectă și imediată funcționare, montate într-o hală laborator, cu personal de deservire mecanică, electrică și A.M.C., cercetătorului și proiectantului rămînîndu-le să urmărească numai procesul ce interesează din punctul lor de vedere.

De asemenea se simte nevoia existenței unui laborator utilat special pentru determinări de constante fizice și chimice.

Cunoscîndu-se aceste date, alegerea utilajului celui mai corespunzător pentru pilot nu mai constituie o problemă. Tehnologul proiectant poate aborda problema avînd baze sigure. Aceasta nu îl scutește însă de investigații suplimentare, soluția adoptată trebuind să constituie o combinație a condițiilor celor mai favorabile. El trebuie să țină cont de posibilitatea ca aparatul respectiv să fie realizabil și la scară industrială și să permită măsurarea tuturor parametrilor variabili pentru a indica performanțele aparatului.

Din cele menționate ar putea fi trasă concluzia că pentru un fenomen dat numărul investigațiilor pentru soluția optimă ar fi neobișnuit de mare, iar aceasta din urmă ar fi reprezentată de un prototip cu posibilități de a fi bun numai pentru un scop precis.

Instalațiile chimice în general avînd randament mare, fluxul tehnologic fiind în mare măsură continuu, iar productivitatea aparatelor față de prețul lor de cost fiind bună, rezultă că este indicat ca aparatul ales în instalația-pilot să constituie o soluție cît mai bună, eventualele modificări pentru a ajunge la optimizarea operației fiind compensate cu prisosință în timpul exploatării aparatului industrial.

În prezent, studiul proceselor unitare este deosebit de avansat, existînd nenumărate soluții de calcul cu o precizie satisfăcătoare, care necesită cunoașterea unor constante ce pot fi determinate. Proiectantul, avîndu-le pe acestea la dispoziție, poate alege și proiecta un tip de aparat pentru un anumit proces. Există și posibilitatea ca aparate folosite pentru o instalație-pilot oarecare sau chiar o instalație întreagă să fie folosite la alte experimentări, în anumite condiții.

Există o primă categorie de aparate sau subansambluri de aparate care pot fi refolosite fără nici o modificare, astfel: motoare electrice, pompe de tot felul, vase-depozit, gazometre, schimbătoare de căldură etc.

Condiția ca ele să poată fi refolosite presupune un minimum de efort, care ar consta din următoarele: aparatul respectiv după ce a fost folosit trebuie curățat, revopsit, eventual reparat și depozitat, primind un număr. În depozitul respectiv trebuie să existe un catalog în care aparatele sînt înserate pe categorii, numerotate și în care sînt trecute cîteva din caracteristicile esențiale. Trebuie să existe, de asemenea, desenul de ansamblu al aparatului pentru a facilita alegerea lui, precum și o fișă cu performanțele aparatului în exploatare în care vor fi trecute de exemplu: coeficient de transport de căldură sau masă realizat la condițiile în care s-a operat.

Nu numai aparate luate ca atare pot fi refolosite după terminarea unei experimentări, ci și întreaga instalație-pilot poate fi folosită cu mici modificări sau fără modificări atunci cînd se urmăresc obțineri de substanțe omologe; astfel, o instalație-pilot în care s-a obținut anilină din nitrobenzen prin hidrogenare catalitică a putut fi folosită la producerea ortotoluidinei din ortonitrotoluen. Din calcule a reieșit o căldură de reacție foarte apropiată. Operarea în condiții de temperatură și presiune apropiate a dus la viteze de reacție de același ordin, de unde a rezultat posibilitatea refolosirii pilotului.

Se impune cu tot mai mare acuitate transpunerea cercetărilor în instalații industriale. Pentru a asigura finalizarea cercetărilor din instalațiile pilot în instalații industriale este necesar ca pilotarea să aibă loc în institutul de cercetare cu personalul acestuia. În acest fel depozitul de aparate refolosibile este viabil, iar cei ce cercetează în laborator și cei ce proiectează pilotul pot opera în continuare și trage cele mai juste concluzii.

Se consideră că, în acest mod, operativitatea și posibilitatea de finalizare sînt mult îmbunătățite. Alegerea utilajului, problemă despre care s-a tratat în această lucrare, poate constitui cu timpul o problemă din ce în ce mai ușoară și mai sigură.

Bibliografie

1. Johnstone, R. E. și Thring, M. W. Pilot plants, models and scaleup methods in chemical engineering, New York, The Hill, Book Comp., 1959.
2. Esayan, M. În: Rev. Chim., nr. 1, ian. 1965, p. 4.
3. Turner, G. și Wyrme. În: Trans Inst. Chem. Eng. — Anglia, 40, nr. 4, aug. 1962, p. 69—73.
4. Knape, P. În: Ind. Eng. Chem., 54, nr. 2, febr. 1962, p. 58—61.

Vl. Lambrino

Studiul separării ^{131}J din soluții radioactive cu ajutorul schimbătorilor de ioni folosind bentonite

Iodul are numeroși izotopi, dintre care 14 sînt izotopi radioactivi, cei mai mulți putînd fi utilizați în biologie. În prezent numai ^{131}J și ^{132}J sînt folosiți într-un mod mai practic.

^{131}J prezintă următoarele caracteristici: are perioada de înjumătățire de 8 zile, ceea ce înseamnă că întreaga cantitate de ^{131}J la începutul celei de-a 8-a zi a fost dezintegrată 50%, la începutul celei de-a 16-a zi 25%, la începutul celei de-a treia perioade nu va rămîne decît 1/8 și așa mai departe, deci are loc o descreștere exponențială; el emite simultan radiații beta și gamma [3]. Radiațiile beta au o energie medie de circa 0,557 MeV (87% cu 0,6 MeV, 3% cu 0,25 MeV și 9% cu 0,31 MeV) și un parcurs de ordinul a 2/3 mm în țesut. Radiațiile gamma emise au o energie medie de 0,361 MeV (80% cu 0,38 MeV, 8% cu 0,63 MeV, 7% cu 0,28 MeV și 4% cu 0,4 MeV) și sînt extrem de utile, deoarece ele permit reperarea și dozarea iodului la trecerea prin țesuturile pe care le străbat foarte ușor [4].

Pe acest principiu poate fi dozat ^{131}J ingerat de un animal viu sau de un om, cu ajutorul unor metode externe [5, 15, 16] la nivelul tiroidei, al vezicii sau la nivelul unui punct oarecare din organism.

^{131}J fiind folosit în diagnostic și în terapeutică [6, 12, 16] s-a pus problema măsurării activității după eliminarea din organism pentru a se putea stabili cantitatea de ^{131}J reținută de organism.

^{131}J ingerat sub formă de KJ sau de NaJ trece repede în sînge [1, 14, 17], în mai puțin de o oră 75% se găsește în plasmă, iar după 3 ore este resorbit complet.

Din plasmă, ^{131}J este dirijat prin pereții vasculari în lichidele extracelulare.

La trecerea prin rinichi acesta elimină 3%.

Cel mai important fapt îl constituie reținerea lui de tiroidă pe care, de altfel, se bazează și tratamentul cu ^{131}J.

Fixarea lui are loc prin trei sisteme enzimatice:

a) fixarea în interiorul tiroidei la una dintre enzimele existente, atingînd concentrații de mii de ori mai mari decît în sînge;

b) fixarea prin reacția iodurii cu hormonul tiroidian (iodura legîndu-se de macromolecula proteinei);

c) fixarea prin secreția hormonului tiroidian.

Iodul iese din tiroidă sub formă de iod proteic, mai corect hormon tiroidian circulant, a cărui formulă nu este bine precizată (partea activă este formată din tiroxină și alți acizi aminici ioduraţi, triiodtironina).

Iodul proteic ajuns în sînge se distribuie în toată plasma, pătrunzînd astfel în toate organele.

În ficat iodul se găsește în cantitate mai mare datorită activității catabolismului său mărit.

De asemenea, în hipofiză se găsește datorită mecanismului regulării secreției de hormon tireotrop hipofisar.

Iodul proteic o dată utilizat de țesuturi, macromolecula hormonului tiroidian se descompune în componenți și iod sub formă de iodură care poate fi eliminată prin urină sau să se fixeze din nou, formînd iod proteic.

Eliminarea ^{131}J, prin urină, la un om sănătos în primele 24 de ore este de 60%, pentru ca în următoarele 24 de ore să fie numai 5%, spre deosebire de omul hipertiroidian la care în primele 24 de ore se elimină numai 15%, iar în următoarele 24 de ore 2—3%, ceea ce denotă o lipsă de iod a organelor, în timp ce la hipotiroidian eliminarea în primele 24 de ore este de 60—65% și se continuă în următoarele zile cu circa 25%.

Tabela 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A BENTONITELOR

Natura bentonitei	Compoziția, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$Na_2O + K_2O$	P.C.	Al : Si	*p*H
Valea Chioarului VC	75,04	14,32	1,64	1,16	2,41	1,86	3,74	1 : 4,45	7,5
Hunedoara H	74,90	13,08	1,44	1,61	3,82	0,42	4,73	1 : 4,87	7
Orașul Nou ON	69,66	17,87	2,09	1,46	1,93	0,64	6,80	1 : 3,31	6,83

Prin măsurarea activității urinei se pot determina atît diagnosticul cît și tratamentul pentru omul bolnav fie hipertiroidian, fie hipotiroidian.

Desigur că această măsurare va putea fi influențată fie de starea rinichiului celui bolnav, fie de eventualele pierderi de urină care ar putea da erori considerabile chiar cînd pierderile sînt foarte mici.

Partea experimentală

Pentru separarea radioizotopului ^{131}J inițial s-au folosit 15 cm^3 soluție de $Na^{131}J$ cu o activitate redusă inițial de 0,2 μCi corespunzătoare la 7 650 imp/min, apoi soluții cu activități mai mici [2, 13] și diferite.

Alegerea ^{131}J s-a făcut pe considerentul că se folosește mult atît pentru stabilirea diagnosticului cît și în terapeutică [15, 16, 17].

Ca material de separare a ^{131}J, s-au utilizat alumosilicați de Valea Chioarului de Hunedoara și de Orașul Nou, care au rolul de schimbători de ioni [7—10].

Alumosilicații (bentonitele) au fost supuse unor analize determinîndu-se componența lor chimică, capacitatea de îmbibație și de schimb ionic, *p*H-ul în soluție apoasă și pierderile prin calcinare.

Fiind supuse unui studiu roentgenografic a reieșit că toate bentonitele sînt de tip montmorillonit calcic [2, 8, 11], fapt care rezultă de altfel și din compoziția lor chimică.

În tabela 1 se pot urmări atît compoziția lor chimică, *p*H-ul lor cît și raportul Al : Si [8, 9, 10], care condiționează puterea lor de absorbție.

În tabela 2 se poate urmări capacitatea de schimb ionic a alumosilicaților folosiți față de soluția NaCl.

Capacitatea de îmbibație determinată pentru fiecare bentonită este dată, în %, la 48 și la 96 de ore. Astfel, pentru bentonita VC este de 140% pentru 48 de ore și de 160% la 96 de ore, pentru bentonita H este de 80% pentru ambele intervale de timp, iar pentru bentonita ON este de 130% la 48 de ore și de 140% la 96 de ore.

Prepararea alumosilicaților sub formă de granule a necesitat operații de spălare, uscare, sitare și calcinare.

Transformate în granule, acestea au fost supuse unui tratament termic, efectuîndu-se încălzirea lor treptată la 110, 250, 400, 700°C, pentru a elimina apa de constituție.

Granulele obținute la 110°C nu pot fi folosite deoarece în contact cu apa se sfărîmă și înfundă coloana de filtrare.

Din unele lucrări anterioare s-a constatat că alumosilicații de tipul celor utilizați în această lucrare prezintă, pe lîngă rezistență mecanică mare, și un grad de decontaminare mare, 96—99%, în special ^{60}Co, ^{32}P și ^{90}Sr.

Proprietatea de gonflare a prafului de alumosilicați a determinat folosirea lor sub formă de granule.

Toate soluțiile de NaJ care conțin ^{131}J au fost supuse unei decontaminări după ce în prealabil s-a determinat fondul cosmic și s-au efectuat corecțiile de coincidență.

Pentru determinarea activității soluției de NaJ înainte și după decontaminare, s-a folosit inițial un

Tabela 2

CAPACITATEA DE SCHIMB IONIC A BENTONITELOR

Natura bentonitei	Capacitatea de schimb ionic
VC	30 miliechivalenți/100 g
H	19 miliechivalenți/100 g
ON	37 miliechivalenți/100 g

conteiner Geiger-Müler tip IFA, respectîndu-se geometria inițială a măsurătorilor și apoi un numărător FH 49 cu un contor cu scintilații FH, cristal NaCl activat cu taliu, în formă de puț pentru lichide.

Datorită perioadei scurte de înjumătățire, pentru a se evita erori care ar putea influența rezultatele reale, s-a folosit ca bază de cercetare metoda dinamică (prin filtrare), filtrare prin coloană.

Înălțimea primei coloane de filtrare a fost de 300 mm, cu un diametru de 17 mm, iar a celei de-a doua de 100 mm, cu un diametru de 10 mm.

Cantitatea de soluție folosită pentru fiecare filtrare a fost inițial de 15 cm^3 (activitate 7 650 imp/min), variind însă timpul de filtrare la 10, 15, 20 și 25 min.

Pentru celelalte două soluții, de cîte 25 cm^3 fiecare, de $Na^{131}J$ cu activități diferite, s-a folosit cea de-a doua coloană menținînd timpul de filtrare constant (16 min, 40/25 cm^3).

În urma primelor experimentări efectuate prin filtrare prin coloana de 300 mm cu soluția de 15 cm^3, cu o activitate inițială de 7 650 imp/min, se poate constata (fig. 1) că după 10 min de filtrare, la care se obține un maximum de decontaminare de 67%, urmează o scădere a eficienței de decontaminare.

Folosind cinci soluții a cîte 25 cm^3 $Na^{131}J$, activitatea lor a variat astfel: pentru granulele de VC tratate termic la 250°C a fost de 927 imp/min, tratate la 400°C, de 880 imp/min, tratate la 700°C de 887 imp/min, iar pentru granulele de H și de ON, care au fost tratate la aceleași temperaturi, activi-

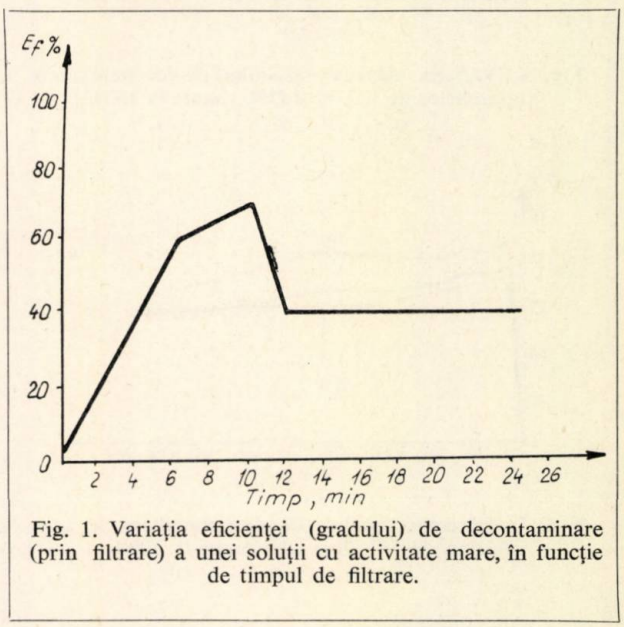


Fig. 1. Variația eficienței (gradului) de decontaminare (prin filtrare) a unei soluții cu activitate mare, în funcție de timpul de filtrare.

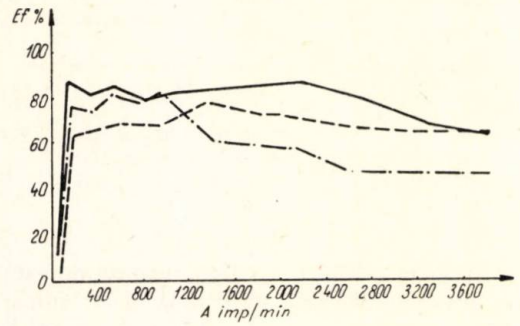


Fig. 2. Variația eficienței (gradului) de decontaminare pentru bentonitele tratate la 250, 400 și la 700°C (VC):
—·—· 250°C; ——— 700°C; ——— 400°C.

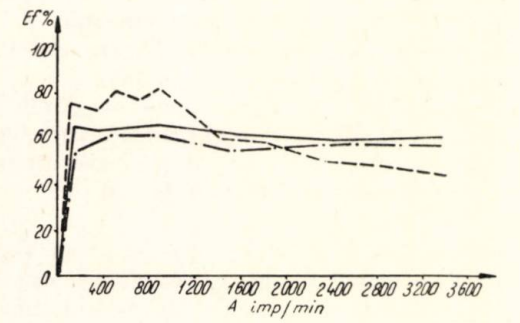


Fig. 3. Variația eficienței (gradului) de decontaminare a granulelor de VC, H și ON, tratate la 250°C:
——— VC; ——— H; —·—· ON.

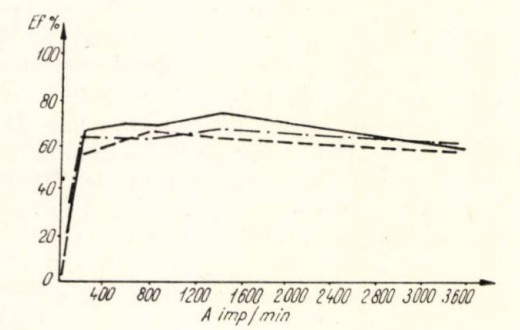


Fig. 4. Variația eficienței (gradului) de decontaminare a granulelor de VC, H și ON, tratate la 400°C:
—·—· VC; ——— H; ——— ON.

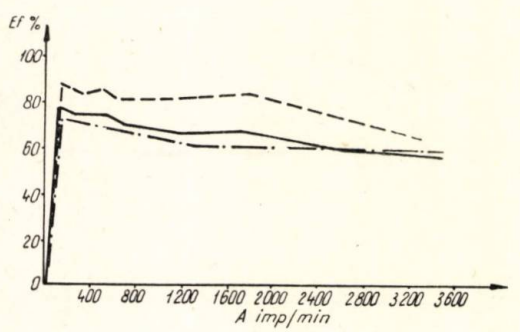


Fig. 5. Eficiența (gradul) de decontaminare a granulelor de VC, H și ON tratate la 700°C:
——— VC; ——— H; —·—· ON.

tățile soluțiilor au fost de 867 imp/min și respectiv 860 imp/min (fig. 2).

După determinarea eficienței (gradului) de decontaminare a granulelor menționate pentru activitățile indicate, prin filtrarea din 5 în 5 cm^3 a soluțiilor de $Na^{131}J$, s-a urmărit în continuare eficiența de decontaminare a acelorași granule peste care însă s-au trecut tot cîte 25 cm^3 de $Na^{131}J$ (tot din 5 în 5 cm^3) cu activități mărite. Pentru granulele VC tratate la 250°C soluția a avut o activitate de 2 740 imp/min, iar pentru toate celelalte o activitate de 2 540 imp/min (fig. 3).

După cum se observă din diagramă, eficiența din decontaminare scade cu cantitatea de soluție activă filtrată și totodată este proporțională și cu activitatea soluției de $Na^{131}J$.

Eficiența de decontaminare a fost determinată folosind relația:

$$E_f = \frac{A_0 - A}{A_0} 100.$$

În figurile 3, 4 și 5 se poate urmări și faptul că eficiența de decontaminare este mai mare la granulele tratate la 250 și 400°C, ca apoi să fie aproape aceeași, 61—62%, cu cea a granulelor tratate termic la 700°C. Cea mai bună eficiență o prezintă însă granulele tratate la 250°C, ele prezentînd însă dezavantajul că în timp se sfărîmă.

Prin metoda statică (de contact) s-au variat cantitatea de granule, 1, 2 și 3 g, și timpul de contact.

Folosind această metodă se ajunge la rezultate cu totul diferite de cele obținute prin metoda dinamică. În primele 30 min se constată o creștere a decontaminării în jur de 36%, ca după 24 de ore eficiența de decontaminare să fie foarte scăzută (3—6%). Același fenomen se observă și după 48 de ore (fig. 6, 7). Datorită acestui fenomen s-a urmărit scăderea activității probei de granule în funcție de timp și apoi de spălare (fig. 8). Se constată o scădere exponențială care nu are loc în cazul cationilor.

După măsurarea activității granulelor, ele s-au spălat timp de 3 min cu apă curată, după care s-a măsurat activitatea rămasă a granulelor și a apei de spălare. S-a continuat apoi spălarea din nou timp de 2 min și s-au efectuat aceleași măsurători. După aceea granulele au fost lăsate în contact cu 5 cm^3 apă curată timp de 24 și apoi de 48 de ore, efectuîndu-se măsurătorile de activare după aceste intervale de timp.

Concluzii

Analizînd rezultatele, reiese faptul că granulele au cedat o parte din $Na^{131}J$ reținută inițial. S-a ținut seamă că dezintegrarea naturală a ^{131}J explică o parte din scăderea în timp a activității.

De asemenea reiese că la reținerea ^{131}J de către granule, pe lîngă fenomenele de adsorbție și absorbție a avut loc procesul de schimb ionic.

Ținînd seamă de macromolecula montmorillonitului în ceea ce privește reținerea (fixarea) $Na^{131}J$, pot fi emise următoarele două ipoteze:

1. Fixarea NaJ poate avea loc prin formarea complexului redat în figura 9 datorită legăturii slabe a ionului de aluminiu cu oxigen, aluminiul posedînd forțe reziduale de afinitate cu care leagă

Fig. 6. Eficienţa (gradul) de decontaminare a granulelor de VC, H şi ON, tratate la 400°C, în funcţie de timp (metoda statică):
—— VC; ––– ON; –·–· H.

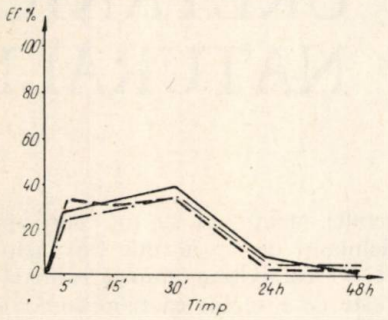


Fig. 7. Eficienţa (gradul) de decontaminare a granulelor de VC tratate la 400°C (metoda statică).

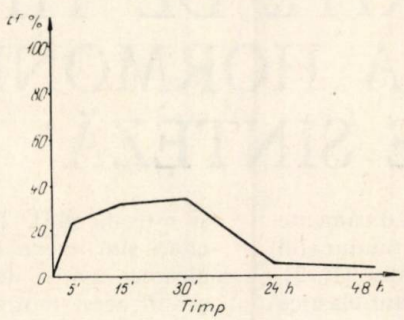
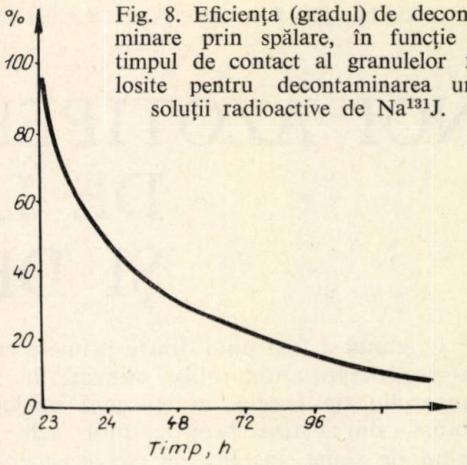


Fig. 8. Eficienţa (gradul) de decontaminare prin spălare, în funcţie de timpul de contact al granulelor folosite pentru decontaminarea unei soluţii radioactive de $Na^{131}J$.



molecula de NaJ, stabileşte legătura dintre atomul de iod şi cel de sodiu, formînd complexul a cărui stabilitate este foarte slabă, deoarece prin spălare cu apă sau în contact cu ea, în timp, ionii apei iau locul ionilor NaJ, refăcîndu-se astfel legătura dintre ionii de iod şi sodiu, eliberînd NaJ.

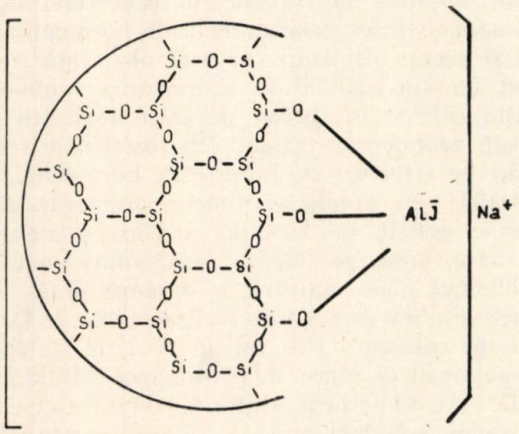


Fig. 9.

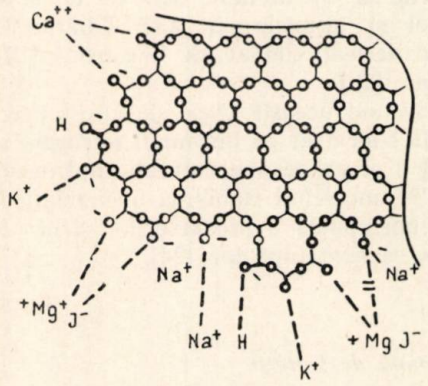


Fig. 10.

2. Fixarea mai poate avea loc prin desfacerea unei legături dintre atomul de magneziu şi unul dintre atomii de oxigen, care este prins în macromolecula montmorillonitului; la magneziu se va prinde ionul de J^-, iar la legătura rămasă liberă a oxigenului se va lega ionul de Na^+ (fig. 10). Această legătură pare a fi stabilă şi deci cedarea de NaJ este mai puţin probabilă, ceea ce explică reţinerea de către macromolecula bentonitei a unei cantităţi de NaJ chiar şi după spălare cu apă şi menţinerea în contact cu ea timp de 48 de ore.

Faptul că şi după 48 de ore granulele sînt active permite să se tragă concluzia că, în urma spălării şi menţinerii în contact cu apa, s-a pus în libertate o parte din ionii de ^{131}J şi se crede că eliberarea ar fi avut loc mai uşor prin desfacerea legăturii $\left[\begin{matrix}-O\\-O\\-O\end{matrix}\!\!>\!Al J^-\right]$ Na^+ şi refacerea legăturii dintre Na şi ^{131}J trecută în apă, care cu macromolecula alumosilicatului va da complexul $\left[\begin{matrix}-O\\-O\\-O\end{matrix}\!\!>\!AlOH^-\right]$ H^+, explicînd astfel prin ionii de H^+ mobili capacitatea de schimb ionic a bentonitei.

Numai în acest fel se poate explica reţinerea anionului J^- de către schimbătorii de ioni, granule de bentonită de tip cationit.

Bentonitele de tip montmorillonit calcic, care au capacitate mare de schimb ionic pentru cationi, pot fi folosite cu succes şi la separarea anionului ^{131}J din soluţii radioactive cu activităţi mici. Eficienţa de decontaminare pentru activităţi mici este de 82—83%, iar pentru activităţi mari de 60—62%, în funcţie de natura bentonitei şi de temperatura de tratare a acesteia (optimă fiind cea de 250°C). Rezistenţă mecanică mare se obţine însă numai la temperaturile de 400 şi 700°C.

Se menţionează că aceste rezultate se pot obţine numai prin metoda dinamică (filtrare prin coloană).

Bibliografie

1. Andre, R., Combrisson, A. În: Therapie, XII, nr. 5, 1957, p. 779.
2. Beirne, T., Grever, R. J. şi Rtcheon, M. J. AERE, 1955, CE/R – 1658.
3. Coursaget, J. În: Therapie, XII, nr 5, 1957, p. 685.
4. Dejoughe, P. În: Chim. Belge, XII, nr. 8, 1958, p. 789—796.
5. Furnică, Gh. În: Igiena, **14**, nr. 6, 1965, p. 355.
6. Gilbert Dreyfus În: Presse Medicale, **61**, nr. 45, 1953, p. 942.
7. Lambrino, Vl. În: Compt. rend. Acad. bulg. Sci., **19**, nr. 6, 1966, p. 487—490.
8. Lambrino, Vl. În: Compt. rend. Acad. bulg. Sci., **18**, nr. 8, 1965, p. 751—754.
9. Lambrino, Vl., Dumitru, G. şi Tănăsescu, D. În: Bul. Inst. Agr. Med. Vet. C., 1965, p. 31—41.
10. Lambrino, Vl., Popa, S. şi Tănăsescu, D. În: Rev. Chim., nr. 5, 1958, p. 246.
11. Lambrino, Vl. În: Rev. Chim., nr. 6, 1966, p. 371—372.
12. Huys, J., Vab Vaerenbergh, M. P. În: Presse Medicale, **74**, nr. 30, 1966, p. 1 605.
13. Straub, C. R., Lacy, W. şi Morton, J. R. În: Conf. Geneve, nr. 8, 1954, p. 311.
14. Seidler, H. În: Kernergerd, nr. 6, 1963, p. 29.
15. Tubiana, M. şi Vallée, G. În: Therapie, XII, nr. 5, 1957, p. 813.
16. Tubiana, M. şi colab. În: Presse Medicale, **61**, nr. **39**,, 1953, p. 807.
17. Fauvert, R. În: Therapie, XII, nr. 5, 1957, p. 737—746.

I. Niculescu-Duvăz, A. Cambanis şi V. Feyns

NOI AZOTIPERITE DE TIP URETANIC DE LA HORMONI NATURALI ŞI DE SINTEZĂ*

Uretanul a fost unul dintre primele medicamente cu proprietăţi antimitotice utilizate în tratamentul cancerului (în special în leucemii mieloide) [1, 2]. Totuşi, din cauza proprietăţilor sale antiblastice destul de slabe, însoţite de efecte secundare severe şi în special de instalarea rapidă a fenomenelor de rezistenţă (de exemplu pe carcinosarcomul Walker 256), el a fost destul de repede abandonat. Fenomenul de rezistenţă constatat anterior a fost atribuit de către Danielli [3] apariţiei în ţesutul tumoral a unor enzime induse capabile să hidrolizeze (şi deci să inactiveze) gruparea uretanică. Pe baza acestei ipoteze, Danielli a sugerat că prin cuplarea uretanilor cu azotiperite într-o singură moleculă ar exista posibilitatea obţinerii unor citostatice cu proprietăţi superioare, deoarece hidroliza legăturii carbamice în ţesutul tumoral de către enzimele anterior induse urmată de decarboxilarea acidului carbamic intermediar format, ar pune în libertate gruparea *N*-bis(2-cloretil)aminică cu acţiune citostatică marcată.

Grefarea grupării *N*-bis(2-cloretil)carbamice pe moleculele de serină şi treonină de către Bergel şi colaboratorii [4, 5] a confirmat parţial această idee prin obţinerea unor compuşi activi faţă de carcinosarcomul Walker 256, dar care nu au corespuns clinic. Totuşi, trebuie menţionat că pînă în prezent nici unul dintre citostaticele cu o structură uretanică nu s-a impus clinic deşi clasa este deosebit de interesantă, însă insuficient studiată.

Paralel, încă de la începuturile terapiei anticanceroase, hormonoterapia s-a impus ca unul dintre principalele mijloace de tratament, dovedindu-şi pe deplin eficienţa în controlul formelor hormonodependente şi în special a cancerului de prostată.

Principalele fapte care stau la baza hormonoterapiei sînt, pe de o parte, constatarea activităţii anticanceroase a hormonilor steroizi şi nesteroizi faţă de tumorile zise hormonodependente, iar pe de altă parte, evidenţierea influenţei de tip catalitic exercitată de hormoni asupra multor reacţii enzimatice importante intervenind în procese celulare fundamentale, cum ar fi: biosinteza proteică, mecanismele de diferenţiere etc. [6].

Aceste fapte au dus la ideia utilizării hormonilor (steroizi şi nesteroizi) ca molecule transportoare pentru grupe cu activitate anticanceroasă stabilită. Astfel, grupările azotiperitică şi etileniminică au fost grefate pe: colesterol [7], $\Delta^{5,22}$-stigmastadien [8], $\Delta^{5,7,22}$-ergostatrien [8], Δ^{5}-colesten [8, 9], 3-β-halo-Δ^{5}-androsten [10], colestan [11, 12], Δ^{5}-pregnen [12] şi estronă [13]. Trebuie menţionat că toţi derivaţii citaţi sînt agenţi alchilanţi de tip alcanic sau cicloalcanic, avînd deci o reactivitate chimică ridicată, şi din acest motiv este de aşteptat ca tropismul lor faţă de tumorile hormonodependente să fie destul de redus. Într-adevăr, alchilanţii de tip steroidic amintit au prezentat o activitate antitumorală slabă şi nespecifică; se poate presupune că reacţia principală este o alchilare ireversibilă a proteinelor transportoare.

În 1959, Watson şi Turner [14] au reuşit totuşi să pună în evidenţă o îmbunătăţire a rezultatelor obţinute în tratamentul cancerului de sîn prin administrarea concomitentă de hormoni androgeni şi agenţi alchilanţi. Această observaţie a constituit un nou imbold în continuarea studiilor pe această cale şi în special pe calea realizării unor derivaţi azotiperitici mascaţi (cu reactivitate redusă) grefaţi pe structuri cu proprietăţi hormonale.

Astfel s-au sintetizat primele azotiperite de tip uretanic grefate pe hormoni steroizi şi nesteroizi care să posede, pe lîngă o reactivitate redusă, şi posibilitatea unei activări în organul ţintă. După primele produse de acest tip realizate chiar de Danielli pe colesterol [15, 16], în 1962, la Conferinţa internaţională de cancer de la Moscova, St. Milcu, C. D. Neniţescu şi E. Ciorănescu [17] au propus, sub denumirea de « hormoni citostatici », azotiperite de tip uretanic derivate de la stilbestrol, hexestrol şi testosteronă [18]. Ulterior s-au mai preparat derivaţi similari de la estronă [19] şi hidrocortizonă [20].

Dezvoltînd această clasă de citostatice, lucrările efectuate s-au axat pe hormonii estrogeni de sinteză [21, 22] şi pe cei sexuali naturali (androgeni şi estrogeni) [23], încercînd stabilirea unei relaţii între activitatea hormonală a precursorilor şi cea anticanceroasă a carbamaţilor lor [24].

Sinteza

1. *Hormoni de sinteză*

Primele lucrări au fost orientate pe sinteza unor produse denumite « simetrice », şi anume bis-azotiperitele de tip uretanic ale unor di-*p*-hidroxifenilderivaţi cu structuri înrudite, prezentînd proprietăţi estrogene slabe şi medii (fig. 1).

Pentru introducerea grupării bis-*N*-di(2-cloretil) carbamil, di-*p*-hidroxifenilderivaţii — preparaţi prin metode cunoscute în literatura de specialitate — au fost trataţi la temperatura camerei în soluţie piridinică cu clorură de *N*-di(2-cloretil)carbamil [25] conform metodei indicate de Nogrady [19]

* Cea mai mare parte a materialului cuprins în această lucrare a făcut obiectul unei comunicări la cea de-a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 1966.

Reacția durează 3—7 zile, după care, îndepărtarea cît mai avansată a piridinei prin distilare în vid și antrenare cu toluen sau xilen și triturarea cu un solvent potrivit (metanol, ligroină etc.) duce în general la obținerea de compuși cristalini.

În unele cazuri însă (de exemplu compușii 7, 8, 18 din figura 1) produsele s-au obținut sub formă de cleiuri, care au fost purificate prin extracție și cromatografiere.

Cromatografierea s-a efectuat pe coloană de alumină folosind sistemele de solvenți benzen: clorură de metilen sau benzen: alcool etilic absolut. Gruparea uretanică nu s-a scindat la cromatografiere, fenomen observat de N o g r a d y pentru carbamatul de *N*-di(2-cloretil) *D-l*-glucopiranosil [26].

1,2-bis[4-*N*-di(2-cloretil)carbamil-fenil] metilenimina nu a putut fi obținută prin metodele descrise anterior. Produsul a fost preparat conform schemei redate în figura 2.

Compușii IV și VI au fost sintetizați după metoda lui N o g r a d y. Nitroderivatul IV a fost redus la amina corespunzătoare prin hidrogenare catalitică în prezență de paladiu pe cărbune, iar amina V s-a cuplat, în soluție de alcool etilic absolut, cu carbamil-benzaldehida VI, dînd produsul dorit.

Compușii noi au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu și al analizei elementare. Rezultatele sînt indicate în figurile 1 și 2.

2. *Hormoni naturali*

În această clasă s-au preparat *N*-di(2-cloretil) carbamilderivații următorilor hormoni: androsteronă, epiandrosteronă, estradiol (derivații 3- și 17-β-) și 17-α-etinilestradiol (derivatul 3-) [25].

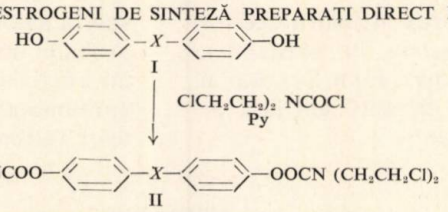
În continuare se va prezenta numai sinteza celor doi derivați ai estradiolului — izomeri de poziție — interesanți prin problemele care au trebuit rezolvate la prepararea lor, datorită existenței în aceeași moleculă a două grupări hidroxil, una alcoolică și cealaltă fenolică (fig. 3).

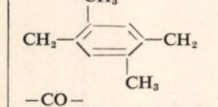
3-*N*-di(2-cloretil)carbamil-estradiolul (IX) s-a preparat atît prin metoda lui N o g r a d y, cît și prin tratarea sării de Na a estradiolului, suspendată în toluen, la reflux, cu clorură de *N*-di(2-cloretil) carbamil, după metoda folosită de C i o r ă n e s c u și colaboratorii [18] pentru stilbestrol și hexestrol.

Structura derivatului IX a fost confirmată prin sinteza 3-*N*-di(2-cloretil)carbamil-estronei cunoscute (XV) după metoda lui N o g r a d y și hidrogenarea compusului XV cu Ni-Raney la temperatura camerei și presiune atmosferică.

17-β-*N*-di(2-cloretil)carbamil-estradiolul (XI) s-a preparat prin fosgenarea estradiolului în toluen la rece, cu obținerea cloroformiatului corespunzător [27] și tratarea acestuia cu *N*-di(2-cloretil)amină. În acest caz se obține un amestec de compuși care a

BIS [*N*,*N*-DI(2-CLORETIL)] CARBAMAȚI DE LA ESTROGENI DE SINTEZĂ PREPARAȚI DIRECT DIN BIS(*p*-HIDROXIFENIL) DERIVAȚI



Nr. crt.	*X*	p.t. II, °C	Analiza elementară, % calculat C	calculat H	calculat N	găsit C	găsit H	găsit N	ν_{max}* banda amidă I	Randament %
1	—CH=CH—(trans)	137—138	52,57	4,72	5,10	52,50	4,70	5,12	1 717	79
2	$-CH_2-CH_2-$	101,5—102	52,36	5,09	5,09	52,06	5,12	5,08	1 712	80,5
3	$-CH_2-$	43—45	51,49	4,85	5,26	51,58	4,91	5,30	1 720	54
4	$-C(CH_3)_2-$	180—181	53,19	5,32	4,96	53,00	5,39	4,96	1 730	36,6
5	$-C(CH_3)(C_2H_5)-$	120—120,5	53,97	5,55	4,82	54,19	5,49	4,66	1 725	50,4
6	$-C(C_2H_5)_2-$	98	54,73	5,74	4,78	54,52	5,81	4,75	1 725	52,0
7	ciclo C_5H_8	105—106	54,91	5,59	4,74	54,97	5,56	4,80	1 712	72,4
8	ciclo C_6H_{10}	89	55,64	5,62	4,64	55,56	5,70	4,74	1 720	51,8
9		133—134	58,71	5,50	4,28	58,69	5,49	4,51	1 725	22,1
10	—CO—	94—94,5	50,18	4,36	5,09	50,68	5,49	5,10	1 725	69
11	—CO—CO—	119—119,5	49,78	4,15	4,84	49,60	4,30	4,85	1 720	81
12	—CH—CH—CO—	89—90	52,10	4,51	4,95	52,10	4,54	5,01	1 724	35,5
13	—CH=CH—CO—CH=CH—	107—107,5	53,82	4,53	4,65	53,60	4,59	4,57	1 715	45**
14	—	153—153,5	50,55	4,59	5,36	50,19	4,55	5,21	1 714	85
15	—O—	89—90	49,07	4,46	5,20	49,12	4,55	5,19	1 714	95
16	—N=N—	129	48,00	4,36	10,18	48,36	4,34	10,16	1 714	80
17	—S—	63—63,5	47,70	4,33	5,06	47,30	4,37	5,05	1 714	93
18	—S—S—	46—47	45,05	4,09	4,77	45,10	4,30	4,76	1 725	34,7
19	—SO—	105	46,31	4,21	4,91	46,64	4,32	4,82	1 716	91
20	$-SO_2-$	116—116,5	45,05	4,09	4,77	45,10	4,12	4,69	1 714 1 715	80 50
21	$-SO_2-$***	114—115	45,05	4,09	4,77	44,99	4,06	4,73	1 740	50
22	$-CH(CCl_3)-$	98	44,01	3,83	4,29	44,32	3,85	4,27	1 730	72
23	$-C(CCl_2)-$	99—100	46,67	3,89	4,54	46,30	3,84	4,52	1 723	78
24	—CH=N—N=CH—	148	50,00	4,52	9,72	50,03	4,70	9,70	1 712	85

* Spectrele s-au făcut prin pastilare în KBr cu un spectrofotometru UR 10.
** 2 ore la reflux.
*** Grupele carbamat sînt în pozițiile 2,4.

Fig. 1.

fost fracționat prin cromatografiere pe coloană de alumină, așa cum s-a menționat în cazul hormonilor de sinteză.

Pentru a demonstra localizarea în poziția 17 a grupării carbamil azotiperitice, s-a preparat același derivat, după blocarea prealabilă a poziției 3 prin eterificare. S-a fosgenat 3-benzileterul estradiolului (XII), și cloroformiatul obținut (XIII) s-a tratat cu azotiperită bază liberă, obținîndu-se 3-benzil-17-β-*N*-di(2-cloretil)carbamil-estradiolul (XIV). Acesta, prin hidrogenoliză la temperatura camerei, în prezență de paladiu pe cărbune, duce la derivatul XI, identic cu cel obținut pe calea precedentă, însă cu un randament superior.

Studiul spectrului în infraroșu confirmă atribuirea pozițiilor 3, respectiv 17 în structura celor doi izomeri.

Astfel, literatura de specialitate indică pentru carbamații terțiari cu substituenți saturați o bandă de absorbție în domeniul 1 687 ± 4 cm^{-1} [28] (bandă amidă I). La compușii cu gruparea *N*-di(2-cloretil) carbamil atașată unui nucleu aromatic (ca în cazul derivatului 3-substituit) determinările efectuate pe derivații similari ai estrogenilor de sinteză indică o deplasare a benzii amidă I peste 1 710 cm^{-1}.

Într-adevăr, derivatul 17-substituit prezintă o bandă intensă la 1 685 cm^{-1}, în timp ce derivatul 3-substituit absoarbe la 1 716 cm^{-1}.

Se constată, de asemenea, diferența pozițiilor benzilor grupărilor OH alcoolic și fenolic, în domeniul 3 400—3 500 cm^{-1}.

Un ultim argument în favoarea atribuirii acestor structuri este furnizat de spectrul în ultraviolet. Astfel, maximul de absorbție al derivaților 3-carbamil substituiți suferă o deplasare de circa 10 nm față de cei nesubstituiți în această poziție.

De exemplu, estradiolul prezintă un maxim de absorbție la 280 nm, pe cînd 3-*N*-di(2-cloretil) carbamil-estradiolul absoarbe la 270,7 nm, iar 17-β-*N*-di (2-cloretil)carbamil-estradiolul la 282,3 nm. Același lucru se întîmplă și în cazul etinil-estradiolului [25].

O altă linie de sinteză a urmărit obținerea unor derivați hidrosolubili prin prepararea hidrazonelor cu reactivul Girard P după metoda lui N o g r a d y [21].

Această transformare a fost aplicată carbamaților de androsteronă și testosteronă (fig. 4). Produsele obținute prezintă inconvenientul creșterii substanțiale a toxicității (sindrom toxic nervos), probabil datorită introducerii în moleculă a grupării conținînd un azot cuaternar.

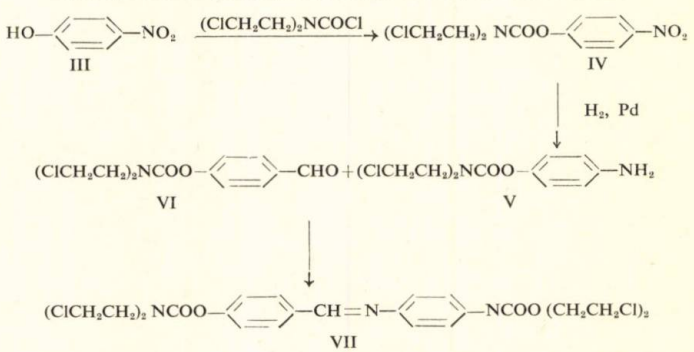
Date farmacodinamice

Substanțele preparate au fost testate pe carcinosarcomul Walker 256 [24, 29], obținîndu-se inhibiții cuprinse între 0 și 59%. Mai trebuie menționată o bună activitate citostatică manifestată de derivații hormonali androgeni pe ascitele Ehrlich și O-Ya.

Derivatul XVII a prezentat activitate bactericidă pe *Bacillus Subtilis*, *Stafilococus Aureus* și *Stafilococus Aureus Oxford*.

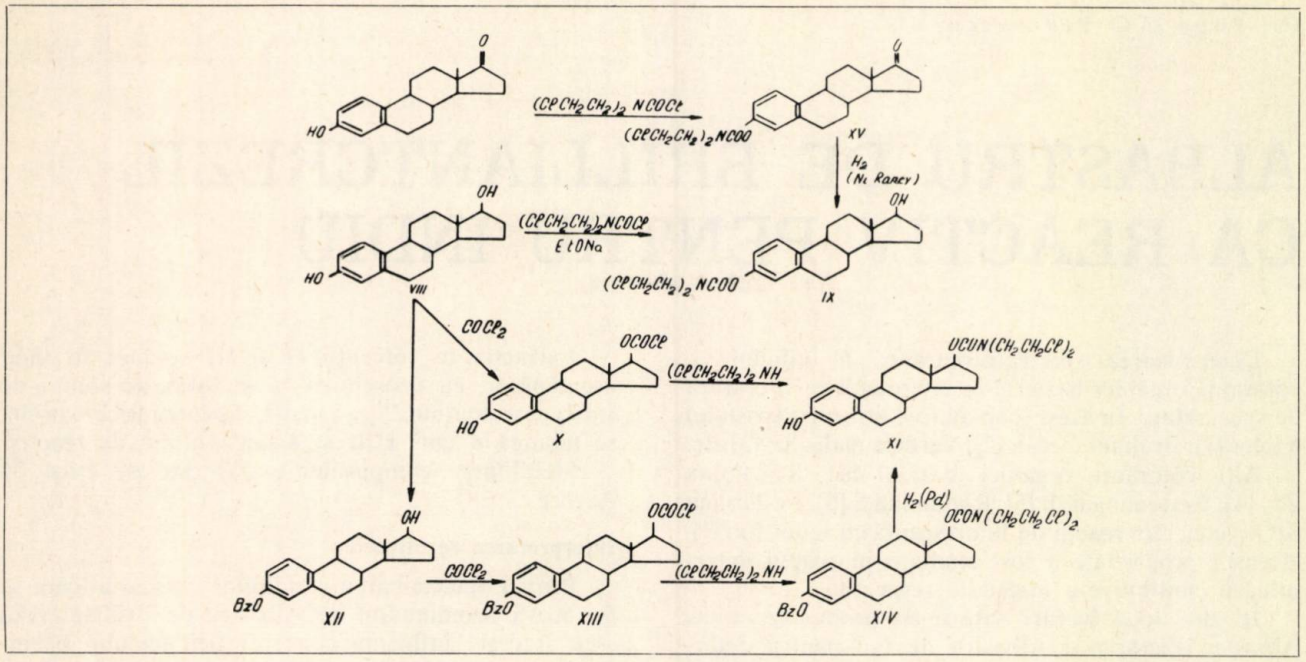
Aceste testări preliminare nu permit tragerea unei concluzii definitive cu privire la valoarea preparatelor, valoare care nu va putea fi apreciată decît după încercarea lor pe tumorile hormonodependente, cărora le-au fost destinate aceste substanțe. Netestarea substanțelor pe tumori hormonodependente este probabil una dintre cauzele pentru care relația directă între activitatea hormonală a precursorilor și activitatea antitumorală a carbamaților căutată în cazul hormonilor estrogeni de sinteză [24] nu a putut fi găsită.

PREPARAREA
BIS[4-*N*,*N*-DI(2-CLORETIL)CARBAMIL-FENIL] METILENIMINEI



Nr. crt.	Compus	p. t., °C	Analiză elementară, %						$\nu_{max.}$ banda amida I, cm^{-1}	Randament, %
			calculat			găsit				
			C	H	N	C	H	N		
1	IV	85—86	42,99	3,90	9,12	42,97	3,94	9,09	1 732	83
2	V.HCl	182—183	42,10	4,78	8,93	42,14	4,80	8,98	1 730	91
3	VI	ulei	49,65	4,48	4,82	49,65	4,50	4,78	1 735	—
4	VII	91	50,25	4,55	7,65	50,27	4,53	7,58	1 722	38,5

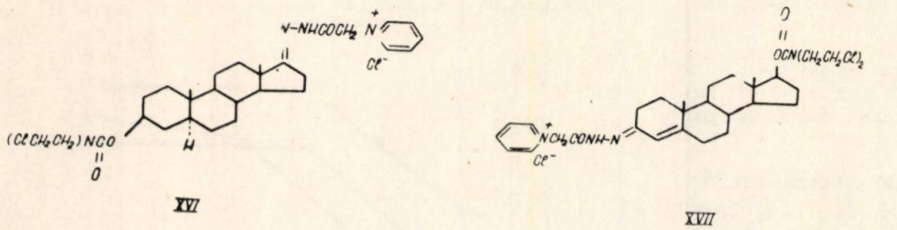
Fig. 2.



Nr. crt.	Compus	p. t., °C	Analiza elementară, %								Spectre	
			calculat				găsit				U.V., λ_{max}. nm	ν_{max}. banda amidă I. cm^{-1}
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl		
1	IX	94–96	62,72	7,04	3,18	16,13	62,64	6,95	3,19	16,30	270,7	1 716
2	XI	130–132	62,72	7,04	3,18	16,13	62,91	7,15	3,14	16,09	282,3	1 685
3	XIV	83–84	67,92	6,98	2,64	13,39	67,85	7,05	2,56	13,20	278,5	1 702

Fig. 3.

Extinderea acestei clase relativ noi, a hormonilor citostatici, deşi nu a dus la obţinerea de preparate cu activitate antitumorală ridicată, s-a dovedit utilă şi interesantă prin problemele de sinteză şi purificare a produselor finale care au trebuit rezolvate şi prin aceea că a permis formularea unei ipoteze cu privire la mecanismul de acţiune a acestui tip de compuşi [24].



XVI XVII

Fig. 4.

Bibliografie

1. Haddow, A. şi Sexton, W. În: Nature, **157**, 1946, p. 500.
2. Paterson, E., Haddow, A., Thomas, J. A. şi Watkinson, J. M. În: Lancet, **6403**, 1946, p. 677.
3. Danielli, J. F. În: Ciba Found Symp. Leukemia Res., 1954, p. 263.
4. Bergel, F. şi Wade, R. În: Brit. Empire Cancer Camp. Ann. Report, **36**, 1958, p. 4.
5. Bergel, F. şi Wade, R. În: J. Chem. Soc, 1959, p. 941.
6. Lettré, H. În: Biological Approach to Cancer chemotherapy, Academic Press, London, 1961, p. 285.
7. Danielli, J. F., Hamilton, L., May, M. S. şi Barnard P. J. În: British Empire Cancer Campaign, Annual Report, **34**, 1956, p. 398.
8. Hazen, G. G. În: Dissertation Abstr., **12**, 1952, p. 449.
9. Gensler, W. J. şi Sherman, G. M. În: J. Org. Chem., **23**, 1958, p. 1 227.
10. Kagan, R. şi Birkenmeyer, R. În: Patent S.U.A. 2905675, 1959.
11. Havranek, R. E. şi Doorenbos, N. J. În: J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed. **49**, 1960, p. 328.
12. Rao, G. V. şi Price, C. C. În: J. Org. Chem., **27**, 1962, p. 205–210.
13. Gandhi, V. S. şi Schwank, E. În: J. Indian Chem., **39**, 1962, p. 306.
14. Watson, J. D. şi Turner, D. În: Brit. Med. J., 1959, p. 1 315.
15. Owen, L. N., Benn, M. H. şi Creighton. A. M. În: British Empire Cancer Campaign Annual Report, **32**, 1954, p. 417.
16. Danielli, J. F. şi Owen, L. N. În: Patent S.U.A. 3057850, 1962.
17. Milcu, S., Neniţescu, C. D., Zimmel, N., Ciorănescu, N., Petrea, I. şi Răileanu, D. În: Al 8-lea Congr. Intern. Cancer, Moscova, 1962, p. 314.
18. Ciorănescu, E. şi Răileanu, D. În: Studii şi cercet. chim. Acad. R.P.R., **10**, 1962, p. 295.
19. Nogrady, T., Vagi, M. K. şi Adamkiewicz, V. W. În: Canad. J. Chem., **40**, 1962, p. 2 126.
20. Răileanu, D. şi Ciorănescu, E. În: Studii şi cercet. chim., Acad. R.P.R., **11**, 1963, p. 433.
21. Grant, E. şi Niculescu-Duvăz, I. În: Canad. J. Chem., **43**, 1965, p. 1 227.
22. Niculescu-Duvăz, I., Feyns, V., Grant, E. şi Tărnăuceanu, E. În: Canad. J. Chem., **44**, 1966, p. 1 102.
23. Niculescu-Duvăz, I., Cambanis, A. şi Tărnăuceanu, E. În: J. Med. Chem., **10**, 1967, p. 172.
24. Niculescu-Duvăz, I., Neacşu, C., Dobre, V. şi Feyns, V. În: Neoplasma, **13**, 1966, p. 583.
25. Childs, A. F., Goldworthy, L. J., Harding, C. F., King, F. E., Nineham, A. W., Norris, W. L., Plant, S. G., Selton, B. şi Tompsett, A. L. În: J. Chem. Soc., 1948, p. 2 174.
26. Nogrady, T. F. În: J. Org. Chem. **26**, 1961, p. 4 177.
27. * * * Pat. Elv. nr. 212344, 1949.
28. Pinchas, S. şi Ben Ishai, D. În: J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 4 099.
29. Dobre, V., Neacşu, C. şi Niculescu-Duvăz, I. În: A X-a Sesiune ştiinţifică a I.C.C.F., Bucureşti, 1965.

Institutul oncologic – Bucureşti

Gr. Popa şi C. Pătroescu

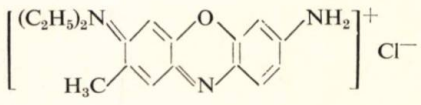
ALBASTRU DE BRILLIANTCREZIL CA REACTIV PENTRU INDIU

Determinarea spectrofotometrică a indiului cu coloranţi organici bazici este cunoscută în literatura de specialitate. În acest scop au fost utilizaţi: Cristalul Violet [1], Brilliant Green [2], Verdele malachit [3] etc.

Alţi coloranţi organici bazici, ca: Rodamina Zv [4], Rodamina 6 zh [5], Rodamina S [6], Rodamina 3B [7] etc., dau reacţii de fluorescenţă cu ionul In(III). Această proprietate a fost studiată în scopul determinării cantitative a metalului respectiv.

În alte două lucrări autorii au propus reactivii: Albastru Victoria şi Albastru de Nil pentru determinarea spectrofotometrică a ionului In (III) în prezenţa Al (III), Ga (III) şi Tl (I).

În această lucrare se propune colorantul Albastru de Brilliantcrezil:



pentru determinarea spectrofotometrică a indiului. Reactivul folosit în experienţe este produs al firmei Merck.

În mediu de HBr, indiul reacţionează cu colorantul, iar compusul de culoare albastră care rezultă se stabilizează prin extracţie în amestecuri de benzen cu eter etilic, acetonă sau metiletilcetonă şi se fotometrează la 640 nm, pe monocromatorul VSU-1 Zeiss Jena.

Modul de lucru

Se utilizează următorii reactivi:

— $InCl_3$ — soluţie care conţine 100 μg In/cm³, dozat gravimetric şi soluţie care conţine 25 μg In/cm³.
— HBr — soluţie 40%.
— $C_{17}H_{20}ON_3Cl$ — reactiv (R) — soluţie apoasă 0,4%.
— Solvenţi în amestec: I — benzen + eter etilic (1:1); II — benzen + acetonă (4:1); III — benzen + metiletilcetonă (4:1).

În pîlnii de separare de 50 cm³ se pipetează 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 cm³ soluţie de $InCl_3$ care conţine 100 μg In/cm³. Se adaugă 3 cm³ HBr, 5 cm³ reactiv R şi apă distilată, astfel încît în fiecare pîlnie să se găsească acelaşi volum de soluţie apoasă (10 cm³). În acelaşi mod se pregătesc şi soluţiile-martor, cu deosebirea că în locul soluţiei de $InCl_3$ se adaugă volumul corespunzător de apă distilată. Apoi probele se agită puternic cu 20 cm³ solvent, timp de 2 min.

După separarea fazelor, extractele benzenoeterice se trec în baloane cotate de 25 cm³, iar interiorul pîlniilor se spală cu 5 cm³ solvent şi se completează volumul baloanelor cotate. După aceste operaţii probele se fotometrează.

Extracţia în solvenţii II şi III se face în mod asemănător, cu deosebirea că se foloseşte soluţie de $InCl_3$ care conţine 25 μg In/cm³, şi pentru fiecare probă se adaugă 4 cm³ HBr şi 4 cm³ soluţie de reactiv.

Stabilitatea compusului extras este de circa 24 de ore.

Interpretarea rezultatelor

Pentru determinarea condiţiilor optime în care se formează bromindatul de Albastru de Brilliantcrezil s-au studiat: influenţa concentraţiei acidului bromhidric, concentraţiei reactivului şi volumului fazei apoase pe probe care conţin 4 μg In/cm³ extras, cînd se foloseşte solvent I sau pe probe care conţin

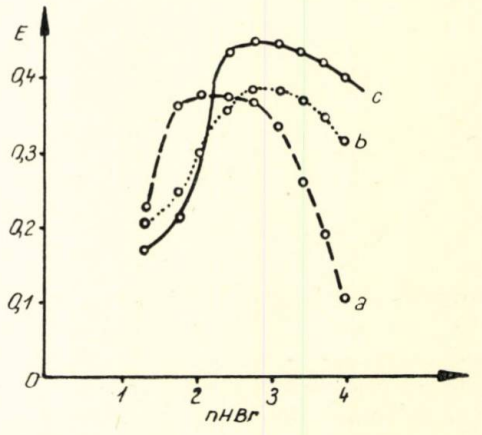


Fig. 1. Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţia soluţiei în HBr:
a — extracţia în solvent I; *b* — extracţia în solvent II; *c* — extracţia în solvent III.

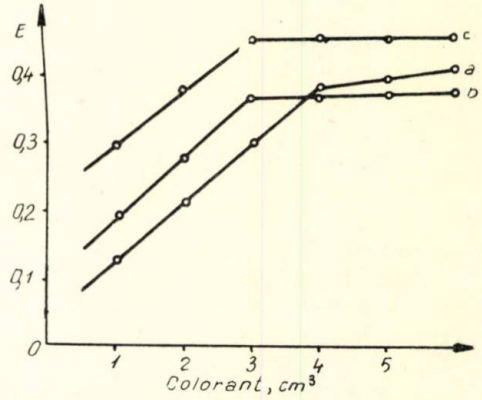


Fig. 2. Variaţia extincţiei în funcţie de cantitatea de colorant:
a — extracţia în solvent I; *b* — extracţia în solvent II; *c* — extracţia în solvent III.

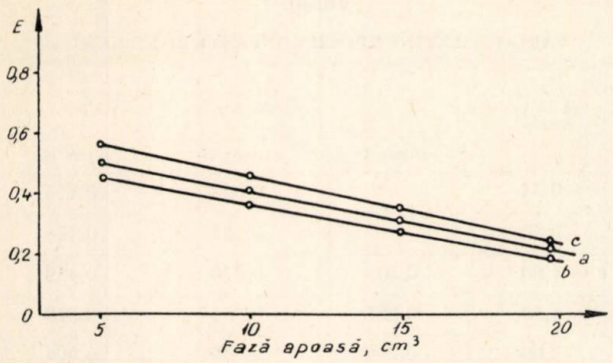


Fig. 3. Variația extincției în funcție de volumul fazei apoase: *a* — extracția în solvent I; *b* — extracția în solvent II; *c* — extracția în solvent III.

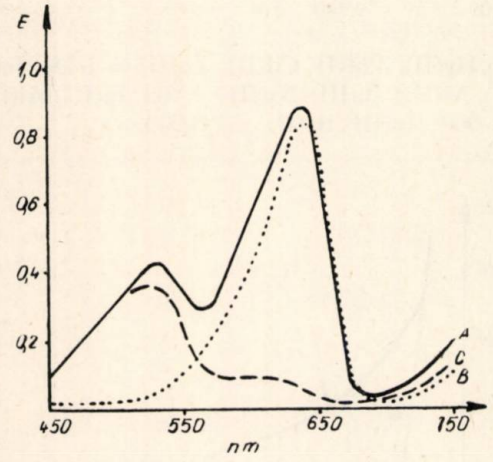


Fig. 4. Variația extincției în funcție de λ, în cazul extracției cu solvent I:
A — compus față de solvent; *B* — compus față de martor; *C* — martor față de solvent.

1 μg In/cm³ extras în cazul folosirii solvenților II și III.

Influența acidității. În graficul din figura 1 se dă variația extincției în funcție de normalitatea soluției în HBr. Din grafic rezultă că extincția maximă se obține la o normalitate în HBr de 1,7—2,7 pentru extracția în solvent I și respectiv 2,4—3,4 pentru extracția în solvenții II și III.

Concentrația reactivului. În graficul din figura 2 se arată variația extincției în funcție de cantitatea de reactiv din soluție.

Din grafic rezultă că extincția maximă se obține la adăugarea a cel puțin 3 cm³ reactiv în cazul solvenților II și III sau cel puțin 4 cm³ reactiv în extracția cu solvent I.

Influența volumului fazei apoase. În figura 3 se arată variația extincției în funcție de volumul fazei apoase.

Din grafic rezultă că extincția maximă se obține pentru volume mici de fază apoasă și deci acest factor important nu trebuie neglijat în cursul efectuării determinărilor.

Variația extincției în funcție de lungimea de undă

Lungimea de undă corespunzătoare densității optice maxime s-a studiat pe un spectrofotometru Beckman, pentru o probă care conține 8 μg In/cm³ extras cînd se folosește solvent I și pentru probe care conțin 2 μg In/cm³ extras în cazul folosirii solvenților II și III.

Din figurile 4, 5 și 6 se observă că în cele trei amestecuri de solvenți folosite pentru extracție, compusul prezintă unul și același maximum de absorbție a luminii situat la 640 nm, în schimb reactivul extras prezintă două maxime de absorbție la $\lambda = 525$ și 600 nm (pentru extracția în solvent I) și la $\lambda = 545$ și 620 nm (pentru extracția în solvenții II și III). O altă concluzie care se desprinde este aceea că maximele de absorbție a luminii de către reactivul extras în amestec de benzen și cetone se deplasează cu 20 nm față de maximele observate pentru extracția în amestec de benzen și eter. De asemenea, în cazul solventului I primul maxim este mai pronunțat, și cel de-al doilea aproape șters; aceste fapte dau posibilitatea ca citirile extincției să se poată face și pe un fotometru simplu (Pulfrich). Din aceleași motive, citirile de densitate optică la această lungime de undă (640 nm) se pot face fără a folosi probe-martor.

Dacă extracția se face în solvenții II și III, este mai pronunțat cel de-al doilea maxim de absorbție a luminii de către reactiv, și în aceste cazuri citirile de extincție a probelor cu indiu nu se pot face fără martori și nici pe fotometre simple.

Capacitatea de extracție a solvenților folosiți

Atunci cînd extracția compusului se face în solvent I, această extracție urmează o curbă logaritmică. Astfel, dacă se iau două probe de 2 și 0,5 cm³ soluție de $InCl_3$ care conține 100 μg In/cm³, se aduc la 10 cm³ fază apoasă în condițiile modului de lucru arătat și se supun unui număr de 12 extracții repetate cu cîte 25 cm³ amestec de solvent; se observă că densitatea optică față de solvent urmează curbele din figura 7 (*I* și *I'*).

De asemenea, dacă se ia o probă de 2 cm³ soluție de $InCl_3$ care conține 25 μg In/cm³ și în condițiile modului de lucru se extrage de 2 ori cu cîte 25 cm³ solvent III, citind extincția față de martor după fiecare extracție, se observă că în acest caz este suficientă o singură extracție (fig. 7) (III).

Din figura 7 se desprinde și faptul că în cazul solventului benzen + eter etilic extracția completă a compusului nu se poate obține nici după un număr foarte mare de extracții repetate.

Alt raport de amestecare a benzenului cu eterul etilic, în afara celui folosit (1 : 1), duce la o densitate optică mai scăzută. Micșorînd raportul de amestecare dintre benzen și cetone sub 4 : 1, extincția crește puțin, însă din cauza extracției unei cantități prea mari de reactiv nu se recomandă un asemenea extractant.

Relația de proporționalitate între concentrația In (III) și absorbția luminii

Bromindatul de Albastru de Brilliantcrezil se supune legii Lambert-Beer, așa după cum reiese din tabela 1. Determinările pentru stabilirea graficului de etalonare, efectuate pe monocromatorul VSU-1 Zeiss Jena, la 640 nm, se redau în condițiile unei singure extracții pentru fiecare probă.

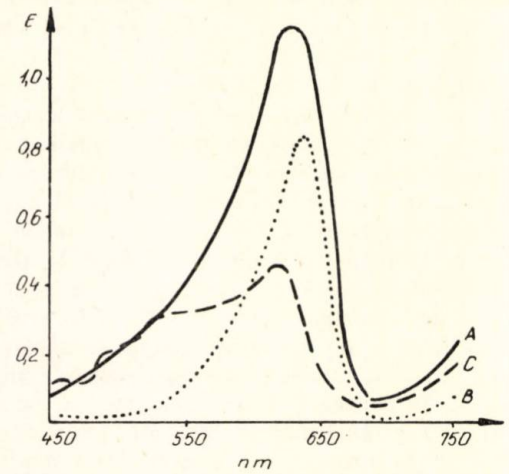


Fig. 5. Variaţia extincţiei în funcţie de λ, în cazul extracţiei în solvent II:
A — compus faţă de solvent; *B* — compus faţă de martor; *C* — martor faţă de solvent.

Din tabela 1 se observă că cea mai mare sensibilitate se obţine dacă se efectuează extracţia în solventul III. Făcînd extracţii repetate în solventul I (fig. 5) sensibilitatea creşte şi în acest caz. Deci, în funcţie de solvenţii folosiţi, metoda permite determinarea unor cantităţi mici de In(III), situate între 0,12 şi 8 μg In/cm³ extras.

Extincţia molară, în ordinea folosirii solvenţilor I, II şi III, este de 12 000; 42 000 şi respectiv 51 900.

Interferenţe

S-a studiat modul în care un număr de 19 elemente deranjează determinarea ionului In(III) cu reactivul propus şi s-a ajuns la concluzia că dozarea se poate efectua pînă la rapoartele: In(III)/Fe(III), Au(III) = = 1/1; In(III)/Sn(II), Sb(III) = 1/5; In(III)/Ge(IV), V(V) = 1/10; In(III)/Ga(III), Tl(I), Cu (II) = 1/20;

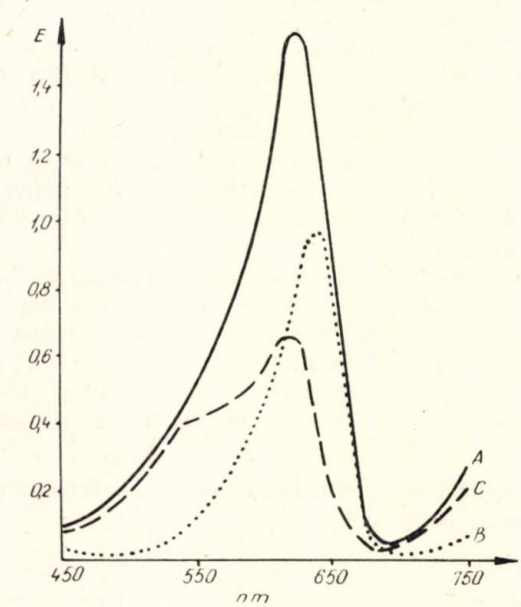


Fig. 6. Variaţia extincţiei în funcţie de λ, în cazul extracţiei în solvent III:
A — compus faţă de solvent; *B* — compus faţă de martor; *C* — martor faţă de solvent.

Tabela 1

VARIAŢIA EXTINCŢIEI CU CONCENTRAŢIA INDIULUI

μg In/cm³ extras	$E^{1\text{ cm}}_{640\text{ nm}}$		
	solvent I	solvent II	solvent III
0,25	—	0,092	0,113
0,50	—	0,185	0,226
1,00	0,105	0,370	0,452
1,50	0,157	0,555	0,678
2,00	0,210	0,740	0,904
4,00	0,420	—	—
6,00	0,630	—	—
8,00	0,840	—	—

In(III)/Hg(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) = 1/25; In(III)/Zr(IV), As(III), Bi(III), Ni(II) = 1/100; In(III)/Al(III) = = 1/1 000; In(III)/Ba(II) = 1/5 000.

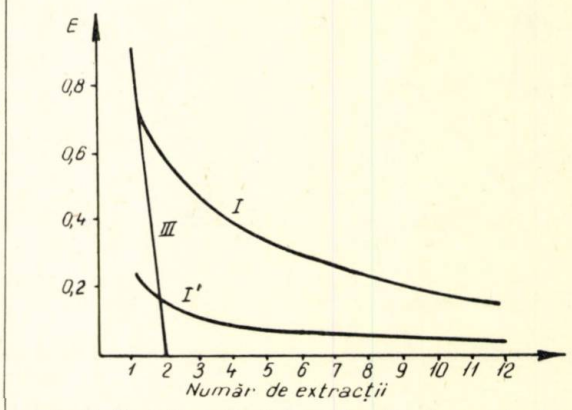


Fig. 7. Variaţia extincţiei în funcţie de numărul de extracţii succesive efectuate asupra aceloraşi probe:
I,I' — extracţii în benzen + eter etilic (1/1); *III* — extracţii în benzen + metiletilcetonă (4/1).

Concluzii

Ionul In(III) reacţionează cu colorantul Albastru de Brilliantcrezil în medii de acizi halogenaţi, cel mai indicat fiind acidul bromhidric. Compuşii rezultaţi sînt instabili în faza apoasă şi de aceea este necesară izolarea lor prin extracţie în solvenţii: benzen + eter sau benzen + cetone. Reacţia se caracterizează printr-o mare sensibilitate, limita inferioară fiind 0,12 μg In/cm³ extras.

Ionii străini Au (III) şi Fe (III) interferă dacă raportul dintre ei şi In (III) este mai mare de 1.

Bibliografie

1. Haü, S. C. şi Wang, C. C. K'o Hsüeh T ung Pao, nr. 13, 1959, p. 430.
2. Liteanu, C. şi Cordoş, E. În: Bull. Inst. Polit. Iaşi, nr. 3–4, 1961, p. 127–132.
3. Matsuo, T., Funada, S., Koide, H. şi Suzuki, M. În: Bunseki Kagaku **8**, nr. 13, 1964, p. 763–767.
4. Blyum, I. A. şi Dushina, T. K. În: Zavodsk. Lab., **25**, 1959, p. 137–139.
5. Levin, I. S. şi Azarenko, T. G. În: Zavodsk. Lab, **28**, 1962, p. 1 313–1 316.
6. Babko, A. K. şi Chalaya, Z. I. În: Zh. Anal. Khim. **18**, nr. 5, 1963, p. 570–574.
7. Glovadskii, Ya., Golovina, A. P., Levshin, L. V. şi Mittsel, Yu. În: Zh. Anal. Khim., **19**, nr. 6, 1964, p. 693–696.

Laboratorul de chimie analitică, Universitatea Bucureşti

Metodă rapidă de detecție a formaldehidei din aer

Z. Alistar

Metoda de detecție a formaldehidei din aer se bazează pe același principiu al tuburilor detectoare ca și în cazul amoniacului.

Formaldehida nu se poate păstra în timp sub această formă, întrucît, datorită marii sale reactivități, polimerizează trecînd în paraformaldehidă. La încălzire sau în prezența acizilor are loc depolimerizarea, degajîndu-se formaldehidă în stare gazoasă.

Proprietăți caracteristice:

– Densitate	1,075
– Punct de fierbere	—21°C
– Punct de inflamabilitate	54°C
– Punct de autoaprindere	430°C
– Limite de explozie în amestec cu aerul	7—73% volume

Formaldehida se conservă numai sub formă de soluție apoasă în concentrații de 30—40%, cunoscută sub numele de formol sau formalină.

Acțiunea toxică asupra organismului

Formaldehida în stare gazoasă este foarte iritantă pentru căile respiratorii, mucoase, ochi și piele. Soluția de formol poate vătăma, de asemenea, pielea.

Intoxicația acută prin inhalare. La concentrații mici se produce iritarea conjunctivei. La concentrații mai mari se adaugă iritarea căilor respiratorii superioare, tuse. La doze mari apar leziuni ale mucoaselor.

Intoxicația cronică prin inhalare. Se manifestă prin laringită cronică, catar nazal, conjunctivită, cefalee continuă, astenie, pierdere în greutate.

Acțiunea asupra pielii. Sub acțiunea formaldehidei pielea devine uscată, transpirația nu mai are loc. Apar eczeme localizate în special la degete și mîini. Unghiile se colorează în brun, sînt friabile și dureroase.

Concentrația maximă admisă

Concentrația maximă admisă a formaldehidei în atmosfera locurilor de muncă a fost stabilită la 3 mg CH_2O/ m^3 aer, conform Normelor republicane de protecția muncii, elaborate de C.S.P.M. și M.S.P.S., ediția 1966.

Metodele de analiză a formaldehidei, bazate pe reacții de culoare, sînt indicate în număr foarte mare în literatura de specialitate. Din acest motiv o simplă clasificare a acestor metode, în funcție de modul de finalizare, pare insuficientă. Un criteriu de o mai largă generalitate este acela care ține seama de tipul de reacție sau de natura substanțelor utilizate ca reactivi. Din acest punct de vedere metodele de analiză a formaldehidei se pot împărți în cinci grupe, după cum urmează:

1) Metode care utilizează reactivul Schiff (fucsină bazică decolorată de un reducător în mediu acid), reactiv specific aldehidelor și mai ales formaldehidei, obținîndu-se o coloratie albastră-violetă.

2) Metode care utilizează substanțe aromatice de tip fenolic, ca: fluoroglucina, rezorcina, naftolul, acidul galic etc. Deși reacțiile de culoare sînt ușor de obținut, acești reactivi prezintă unele dezavantaje, ca: nu sînt specifici formaldehidei, soluțiile reactive trebuie folosite proaspăt preparate, sensibilitatea reacției nu este mare.

3) Metode bazate pe reacții cu substanțe de natură aromatică, ca: acid cromotropic, fenilhidrazină, *p*-fenilendiamină, acenaften, xilen și alții.

— Din această grupă se distinge net acidul cromotropic, acidul 1,8-dioxinaftalin-3,6-disulfonic sarea disodică, care, datorită sensibilității mari și specificității, este unul dintre reactivii preferați de determinare a formaldehidei. Culoarea obținută este violet-purpurie, și se recomandă încălzirea probei pentru ca dezvoltarea culorii să fie mai rapidă.

— Unii derivați aromatici de tipul fenilhidrazinei și *m*- sau *p*-fenilendiaminei, după oxidare cu fericianură de potasiu, clorură ferică sau nitroprusiat de sodiu, dau în prezența formaldehidei o coloratie roșie, suficient de stabilă. Una dintre metode propune aplicarea acestor reactivi chiar pe silicagel. Inconvenientele acestor metode sînt: soluțiile oxidante se utilizează numai proaspăt preparate, iar o serie de alte substanțe interferează.

— Acenaftenul în soluție de cloroform și în mediu de acid sulfuric în prezența formaldehidei dă o coloratie verde-albastră.

— Acidul 2-naftol-1-sulfonic se utilizează la determinarea formaldehidei într-un tub detector. Concentrația formaldehidei se măsoară în funcție de numărul de pompări necesare pentru ca stratul reactiv să atingă culoarea stratului de comparație.

— Tot într-un tub detector se efectuează reacția între un izomer al xilenului cu formaldehidă în prezența acidului sulfuric. Sensibilitatea reacției depinde de concentrația acidului sulfuric și de cantitatea de xilen.

4) Metode care utilizează diverși alcaloizi ai opiumului, codeina, cacotelina, papaverina etc. Adăugarea unui oxidant (acetat feric, clorură ferică) mărește sensibilitatea reacției. Se obține o coloratie albastră.

5) În această grupă au fost incluși o serie de reactivi care, datorită naturii lor diverse, nu au putut fi încadrați într-una între grupele anterioare.

— Hidroxilamina în prezența formaldehidei dă o coloratie care variază de la galben la roșu-violet în funcție de alcalinitatea soluției.

— Acetilacetona în prezența sărurilor de amoniu reacționează cu formaldehida, obținîndu-se o coloratie galbenă, datorită sintezei diacetilhidrolutidinei. Reacția este sensibilă la cantități mici de formaldehidă, dar pentru inițierea ei mai rapidă este necesară o ușoară încălzire.

— Determinarea formaldehidei cu ajutorul Ni-dimetilglioxinei și a cianurii de potasiu se execută pe hîrtie de filtru. Această probă depinde de o reacție de demascare. În soluția de reactivi există un echilibru între dimetilglioxima și tetracianonichelatul de potasiu. Prezența formaldehidei deranjează echilibrul; ionii de nichel sînt eliberați și se pot combina cu dimetilglioxima, rezultînd culoarea roșie specifică acestui complex. Se pot detecta mai puțin de 0,5 γ formaldehidă. Acetaldehida dă aceeași reacție.

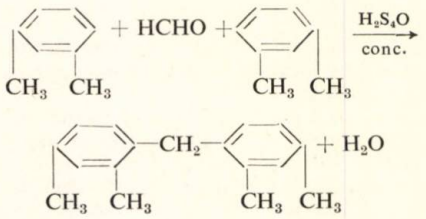
— Carbazolul (dibenzopirolul) în acid sulfuric dă cu soluții apoase sau alcoolice de formaldehidă o coloratie albastră-verde. Reacția este mai sensibilă la cald. Soluția de reactivi nu este stabilă în timp.

— Acidul barbituric, respectiv soluții neutre de barbiturați, în prezența fenolftaleinei dau cu formaldehida o coloratie roz.

Încercările efectuate au exclus de la început reactivii care nu sînt stabili în timp, ca, de exemplu: reactivii de tip fenolic, fenilhidrazina etc. precum şi reactivii nespecifici şi cu sensibilitate mică. Ca urmare a încercărilor în soluţie, au fost aleşi următorii reactivi: acidul cromotropic, fucsina, carbazolul, Ni-dimetilglioxina şi acetilacetona, datorită sensibilităţii ei. La impregnarea pe silicagel a acestor reactivi s-a întîmpinat însă următoarea greutate: acidul cromotropic, fucsina şi carbazolul au schimbat culoarea silicagelului, ceea ce a făcut imposibilă observarea vreunei colorații rezultate în urma reacţiei cu formaldehida. În cazul acetilacetonei şi al Ni-dimetilglioximei, coloraţia apare după circa o jumătate de oră, deşi s-au utilizat concentraţii destul de mari de formaldehidă.

Tot pe silicagel a fost încercat şi xilenul care a dat rezultate satisfăcătoare, astfel încît cercetările ulterioare au fost continuate cu acest reactiv.

Reacţia de culoare care are loc între formaldehidă şi xilen este, de fapt, o reacţie clasică de condensare a formaldehidei cu hidrocarburile aromatice în mediu acid, respectiv acid sulfuric, mediu care are rol de catalizator. Reacţia are loc, probabil, după următoarea schemă:



Xilenul nu poate fi aplicat pe silicagel împreună cu acidul sulfuric, întrucît se combină cu acesta şi rezultă un acid sulfonic care nu mai reacţionează. Formarea acidului sulfonic poate fi evitată păstrînd separat cei doi reactivi.

Sensibilitatea reacţiei este influenţată de concentraţia acidului sulfuric (cu cît acidul sulfuric este mai concentrat cu atît reacţia este mai sensibilă), precum şi de cantitatea de xilen (un exces de xilen micşorează considerabil sensibilitatea). Din acest motiv este necesar ca xilenul să ajungă pe silicagelul impregnat cu acid sulfuric sub formă de vapori, şi nu în stare lichidă. Pentru a se evita această dificultate se utilizează soluţii solide de xilen în parafină înfiolate separat de suportul solid — silicagelul — pe care se impregnează acidul sulfuric. Prin spargerea fiolei, xilenul se evaporă şi ajunge pe silicagel sub formă de vapori, o dată cu proba de aer aspirată. Prezenţa formaldehidei în proba de aer se observă după coloraţia roşcată care se formează.

Obiectivele cercetărilor ulterioare au fost acelea de a stabili valorile factorilor care influenţează direct asupra sensibilităţii reacţiei, culorii şi lungimii coloanei colorate. Aceşti factori se referă în primul rînd la silicagelul care are un rol preponderent în reuşita unui tub detector, la concentraţia acidului sulfuric, la cantitatea de xilen, la volumul de probă aspirat.

Pentru obţinerea unui silicagel corespunzător trebuiau stabilite cîteva condiţii, şi anume: temperatura de calcinare, timpul de calcinare şi granulaţia silicagelului. Toţi aceştia influenţează asupra capacităţii de adsorbţie a silicagelului.

O capacitate mare de adsorbţie datorită unei temperaturi şi unui timp de calcinare mai mic, precum şi unei granulaţii mici, concentrează reacţia de culoare pe o suprafaţă mică, cu o intensitate mare de culoare, însă diferenţa între diferitele concentraţii de formaldehidă este mai greu sesizabilă. O capacitate mai mică de adsorbţie datorită unei temperaturi şi unui timp de calcinare mai mari, precum şi unei granulaţii mari duce la suprafeţe de reacţie mai mari, dar cu intensitate de culoare slabă, ceea ce, de asemenea, constituie o dificultate în aprecierea lungimii coloanei colorate.

Tabela 1

Concentraţie CH_2O, mg/m³	Granulaţie silicagel, mm	Volum probe, cm³	Lungimea coloanei, mm	Concentraţia, H_2SO_4
15	1,6 −1,25	500	11−13	H_2SO_4 20% SO_3
	1,6 −1,25	1 000	15−17	H_2SO_4 20% SO_3
	1,25−1	500	9−11	H_2SO_4 20% SO_3
	1,25−1	1 000	13−15	H_2SO_4 20% SO_3
	1−0,8	500	8−10	H_2SO_4 20% SO_3
	1−0,8	1 000	11−13	H_2SO_4 20% SO_3
	1,6 −1,25	500	16	H_2SO_4 d=1,84
	1,6 −1,25	1 000	20−25	H_2SO_4 d=1,84
	1,25−1	500	15−17	H_2SO_4 d=1,84
	1,25−1	1 000	20−22	H_2SO_4 d=1,84
	1−0,8	500	12−14	H_2SO_4 d=1,84
	1−0,8	1 000	17−20	H_2SO_4 d=1,84

Tabela 2

Concentraţia CH_2O, mg/m³	Volum probă, cm³	Lungimea coloanei colorate, mm	Variantă xilen	Observaţii
10	500	10−12	*A*	slab
	1 000	17−20	*A*	
	2 000	27−30	*A*	
	500	10−12	*B*	slab
	1 000	16−20	*B*	
	2 000	30−35	*B*	slab
	500	7− 8	*C*	f.f. slab
	1 000	15	*C*	f. slab
	2 000	20−22	*C*	slab
	500	urme	*D*	
	1 000	10−12	*D*	f.f. slab
	2 000	20	*D*	f. slab

Ca urmare, pentru obţinerea unei reacţii de culoare mai bună, silicagelul a fost calcinat la temperaturi de 800, 900, 1 000 şi 1 100°C, cîte 1, 2 şi 3 ore; s-a constatat că silicagelul calcinat la 900°C, timp de două ore, şi în special silicagelul calcinat la 1 000°C timp de două ore au dat rezultatele cele mai satisfăcătoare.

Pentru impregnarea silicagelului calcinat cu acid sulfuric concentrat, s-au încercat un acid sulfuric cu 20% SO_3 şi un acid sulfuric concentrat ($d = 1,84$). Rezultatele obţinute sînt indicate în tabela 1.

Silicagelul folosit calcinat la 1 000°C timp de două ore a fost impregnat cu o cantitate de acid sulfuric echivalentă cu capacitatea lui de adsorbţie (circa 2—2,2 cm³ la 10 g silicagel).

În urma rezultatelor obţinute s-a ajuns la concluzia că, în cazul utilizării H_2SO_4 concentrat ($d = 1,84$), lungimea coloanei colorate este satisfăcătoare, de asemenea şi culoarea. În cazul H_2SO_4 cu 20% SO_3 culoarea este mai intensă, în schimb lungimea coloanei colorate este mai mică. Deci se poate utiliza cu rezultate bune H_2SO_4 concentrat ($d = 1,84$). Xilenul s-a utilizat sub formă de soluţie solidă în parafină depusă pe silicagel sau xilen impregnat direct pe silicagel. Pentru încercări s-au preparat următoarele variante:

A. Silicagel de granulaţie 1,6−1,25 calcinat la 1 000°C timp de două ore 7 g
Parafină 2 g
Xilen 4 cm³

B. Silicagel de granulaţie 1,6−1,25 necalcinat 5 g
Parafină 2 g
Xilen 4 cm³

C. Silicagel de granulaţie 1,6−1,25 calcinat la 1 000°C timp de două ore 4 g
Xilen 2 cm³

D. Silicagel de granulaţie 1,6−1,25 necalcinat 4 g
Xilen 4 cm³

Stratul pe care are loc reacţia a fost preparat astfel:

Silicagel de granulaţie 1,6−1,25 calcinat la 900°C timp de două ore 6 g
Acid sulfuric $d = 1,84$ 3 cm³

Datele experimentale sînt cuprinse în tabela 2.

Rezultatele cele mai bune s-au obţinut în cazul variantelor *A* şi *B*.

În urma unei serii de încercări s-au stabilit următoarele caracteristici pentru stratul reactiv şi pentru soluţia solidă de xilen în parafină.

— *Silicagelul reactiv* — calcinare la 1 000°C timp de două ore; 10 g silicagel se impregnează cu 2−2,2 cm³ H_2SO_4 $d = 1,84$. Granulaţia se stabileşte prin etalonări.

— *Soluţia solidă de xilen în parafină:*

Silicagel necalcinat de granulaţie 1,6−1,25 10 g
Parafină 4 g
Xilen 8 cm³
Volum probă aspirată 1 000 cm³
viteza de aspirare circa 1 000 cm³/min

Atît silicagelul reactiv cît şi soluţia solidă de xilen în parafină depusă pe silicagel se introduc în tuburi diferite. În momentul determinării, cele două tuburi se unesc cu ajutorul unui manşon de cauciuc.

Tabela 3

Granulația silicagelului, mm	Concentrația CH_2O mg/m³	Lungimea coloanei colorate, mm	Media rezultatelor	Colorația
1,6—1,25	3	17—21 17—22 17—20	19	roșcat-deschis
1,25—1	3	17 15—17 17	17	roșcat-deschis
1—0,8	3	12—14 11—13 11—12	12	roșcat-deschis
1,6—1,25	10	25—30 25—28 26—28	27	roșcat
1,25—1	10	25—27 25 24—26	25	roșcat
1—0,8	10	20 20 20—21	20	roșcat
1,6—1,25	25	30—35 30—32 32—34	32	roșcat
1,25—1	25	27—30 25—30 30	30	roșcat
1—0,8	25	22—25 22—25 24—26	25	roșcat
1,6—1,25	50	40 40 35—40	40	roșcat-violet
1,25—1	50	32—37 32—35 35—37	35	roșcat-violet
1—0,8	50	25—30 30 28—30	30	roșcat-violet

Etalonarea tuburilor se face pentru concentrațiile: 3; 10; 25 și 50 mg CH_2O/m^3 aer, redate în tabela 3.

Din cele trei granulații utilizate la etalonare, cele mai bune rezultate s-au obținut cu granulațiile 1,25—1 și 1—0,8 mm. Deoarece ultima reprezintă o constanță mai mare a rezultatelor, se recomandă a fi folosită la stratul reactiv.

Colorația obținută în tub nu este stabilă timp îndelungat. Se recomandă ca aprecierile să se facă după 3—5 min de la efectuarea probei, deoarece reacția de condensare necesită un timp pentru desăvîrșirea ei.

Formaldehida necesară concentrației dorite în camera de gaze (al cărei volum este de 1 m³) s-a obținut prin depolimerizarea paraformaldehidei la încălzire.

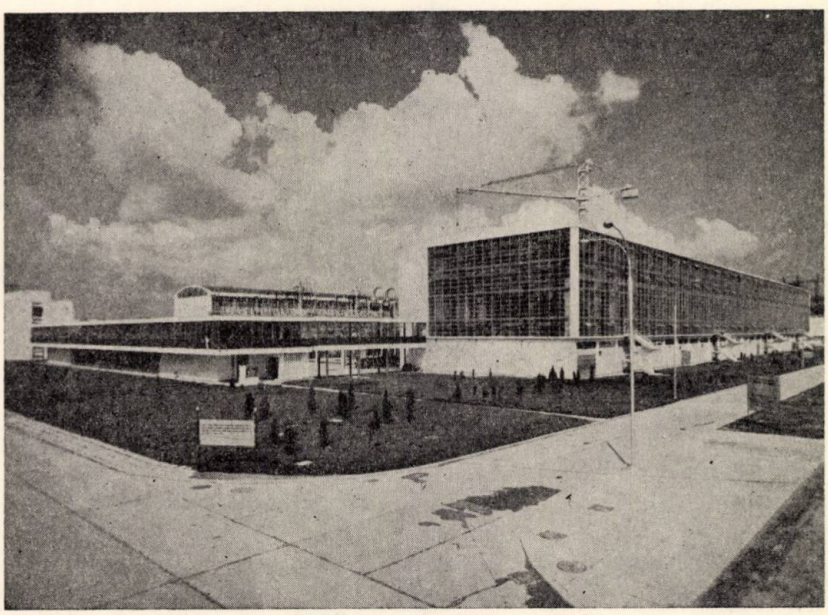
Stabilirea concentrației în formaldehidă din paraformaldehidă s-a făcut pe baza reacției între sulfitul de sodiu și formaldehidă rezultată prin depolimerizarea paraformaldehidei în soluție de sulfit de sodiu; hidroxidul de sodiu format din reacție se titrează cu soluție de acid sulfuric:

$$CH_2O + Na_2SO_3 + H_2O = NaOH + HCH\,(OH)NaSO_3$$

Tubul detector pentru formaldehidă constituie o metodă sensibilă și specifică de analiză a formaldehidei. Asemănător mai reacționează și acroleina, dar reacția este mai puțin sensibilă.

Bibliografie

1. Segal, L. Fucsin sulfite reagent in the colorimetric determination of CH_2O. În: C.A., **46**, 1952, p. 852.
2. Hamburin, J. M. The determination of traces of CH_2O. În: C.A. **32**, 1938, p. 2 870[4].
3. Altschuller, A. P., Miller, D. L. și Sleva, S. F. Determination of CH_2O in gas mixtures by the chromatropic acid method. În: Anal. Chem., **33**, 1961, p. 621—625.
4. Marenzi, A. D. și Braegger, E. S. Colorimetric determination of CH_2O by Schryver's reaction. În: C.A., **48**, 1954, p. 11—248e.
5. Fedotov, V. P. Rapid determination of CH_2O in air. În: Ghighiena i Sanit., **21**, nr. 9, 1956, p. 879.
6. Tornabuoni, C. New color reaction for the identification of CH_2O, trioxymethylene, etc. În: C.A., **46**, 1952, p. 9 471.
7. Grosskopf, K. Quantitative determination of CH_2O in air or gas. U.S. 2908555 13 oct. 1959.
8. Grosskopf, K. Vapor-forming reagents in the small test tube technique for the determination of orgnaic compounds vapors and gases. În: Z. Anal. Chem., **33**, 1961, p. 621—625.
9. Fulton, C. C. The opium alkaloide as reagent for CH_2O. În: C.A., **25**, 1931, p. 2 665[7].
10. Protesi, P. A new color reaction of CH_2O and ketones with Na nitroprusside and hydroxylamine. În: C.A., **26**, 1933, p. 2 142[8].
11. Nash, T. Colorimetric estimation of CH_2O by means of the Hantzsch reaction. În: J. Biochem. London, **55**, 1953, p. 416—421.
12. West, P. W. Buddhadev, Sen. Spot test for CH_2O. În: Anal. Chem., **27**, London, 1955, p. 1 460—1 461.
13. Schonflug, E. Anschutz, H. Stipping of synthetic condensation resins. În: Melliand Textilber, **33**, 1952, p. 959—960.
14. Rosenthaler, L. Identification of organic compounds. În: C.A. **49**, 1955, p. 2 948f.



Combinatul chimic — Craiova. Vedere parțială.

SCURTE COMUNICARI

A. Turuta, T. Crişan şi M. Pal: **Metodă pentru dozarea sulfului în stiren cu catalizator Ni-Raney**

În procedeele moderne de fabricare a polistirenului şi a copolimerilor pe bază de stiren, puritatea monomerului are o importanţă deosebită atît pentru viteza reacţiei de polimerizare cît şi pentru calitatea produsului macromolecular obţinut. Impurităţi, ca sulful, în cantităţi de ordinul a zeci de p.p.m., reduc sau inhibă total reacţia de polimerizare prin radicali liberi a stirenului.

Pentru dozarea sulfului în stiren s-a adaptat metoda reducerii lui cu catalizatori Ni-Raney[1]. Acesta are proprietatea de a extrage atomii de sulf din substanţe organice [2, 3]. Prin încălzirea acestora cu catalizator Ni-Raney în soluţia alcoolică se formează NiS, care la tratare cu acid clorhidric trece în H_2S ce se poate determina după metode cunoscute.[1, 4, 5]. În această lucrare a fost utilizată metoda complexonometrică. Neajunsul prezentat de metoda Granatelli[1] de a fi aplicată numai pînă la un conţinut de maximum 2% olefine în amestecul de analizat a fost înlăturat în metoda prezentată prin diluarea probei de stiren cu alcool etilic p.a. pînă la o concentraţie de $\simeq 2\%$ stiren în alcool la un timp de desulfurare de 60 min.

Reactivii întrebuinţaţi

— Catalizator Ni-Raney:

Se dizolvă 1 000 g NaOH în 3 000 cm³ apă distilată, după răcirea soluţiei pînă la temperatura camerei, i se adaugă în porţiuni mici, 360 g pulbere de aliaj Ni-Raney în decurs de circa 45 min sub permanentă agitare şi la o temperatură de 80°C.

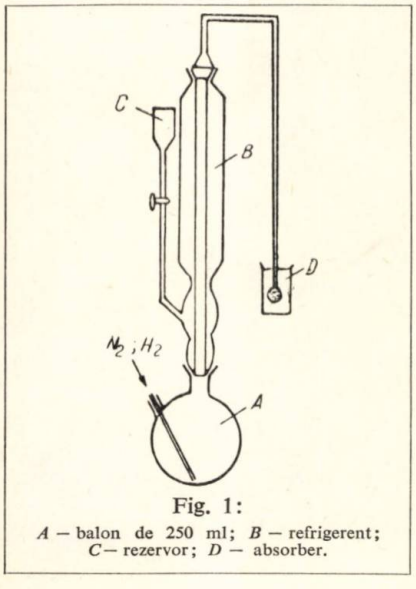


Fig. 1:
A — balon de 250 ml; *B* — refrigerent; *C* — rezervor; *D* — absorber.

Soluţia se menţine încă 2 ore pe baie de apă la această temperatură sub agitare. După decantare se spală precipitatul cu apă distilată pînă se îndepărtează complet NaOH şi se păstrează sub apă sau alcool.

— HCl, soluţie 1,5 : 1.
— Acetat de cadmiu, soluţie 0,01 m.
— Complexon III soluţie 0,01 m.
— Indicator negru eriocrom *T*.
— Soluţie-tampon amoniacală de pH = = 8—10.
— Alcool etilic p.a.

Aparatura folosită este cea redată în figura 1.

Modul de lucru

În balonul *A* se introduc 2,5 cm³ catalizator Ni-Raney, 2 cm³ stiren de analizat şi 100 cm³ alcool etilic p.a. Se montează balonul la refrigerentul *B* şi se face legătura între balonul *A* şi un tub de gaz (N_2 sau H_2) reglînd debitul la 1—2 bule/s. Conţinutul balonului se încălzeşte pe baie de apă la 70—75°C timp de 60 min. În vasul *D* se introduc 10 cm³ acetat de cadmiu care se completează cu apă distilată la un volum de 30—50 cm³. Rezervorul *C* se umple cu HCl. După terminarea desulfurării se adaugă în balonul *A*, în picături, 100 cm³ HCl şi se încălzeşte în continuare pe baia de apă la 70—75°C pînă ce soluţia din balon devine perfect limpede.

Soluţia se transvazează apoi din vasul *D* într-un flacon de titrare. Se adaugă 5 cm³ soluţie-tampon, indicator negru de eriocrom T şi se titrează cu complexon III pînă ce culoarea indicatorului virează de la violet la albastru. În prealabil se execută o probă-martor pentru catalizator şi una pentru acetatul de cadmiu.

Modul de calcul

Cantitatea de sulf în stiren, exprimată în procente greutate, se calculează după formula:

$$\% S = \frac{A-B}{n\rho} \cdot 100,$$

în care:

A este cantitatea de sulf din 2 cm³ stiren plus cantitatea de sulf din 2,5 cm³ catalizator, g;
B — cantitatea de sulf din 2,5 cm³ catalizator, g;

$$A = (N - n_2) \,.\, f.\ 0{,}00032$$
$$B = (N - n_1) \,.\, f.\ 0{,}00032$$

în care:

N este cantitatea de complexon III 0,01 m necesară titrării a 10 cm³ acetat de cadmiu, cm³;
n_1 — cantitatea de complexon III 0,01 m necesară titrării probei pentru determinarea sulfului în 2,5 cm³ catalizator, cm³;
n_2 — cantitatea de complexon III 0,01 m necesară titrării probei pentru determinarea sulfului în stiren plus sulfului din 2,5 cm³ catalizator, cm³;
f — factorul soluţiei de complexon III 0,01 m;
0,00032 — cantitatea de sulf corespunzătoare la 1 cm³ complexon III 0,01 m, g;
$n = 2$ — cantitatea de stiren luată în analiză, cm³;
$\rho = 0{,}9$ — densitatea stirenului, g/cm³.

Metoda s-a verificat pe amestecuri sintetice stiren-sulf. În prealabil s-a determinat conţinutul de sulf în stirenul iniţial prin metoda cu catalizator Ni-Raney. Rezultatele obţinute sînt date în tabela 1.

Concluzii

— Metoda prezentată permite dozarea sulfului în stiren utilizînd catalizator Ni-Raney.
— Metoda se aplică pînă la un conţinut de minimum 5 p.p.m. sulf în stiren.
— Prezenţa polimerului în stiren pînă la o concentraţie de 0,1% şi a unor inhi-

Tabela 1

Nr. crt.	S în 2,5 cm³ catalizator, mg	S în 2 cm³ stiren, mg	S introdus, mg	S total prezent, mg	S total găsit, mg	Eroare, mg
1	lipsă	0,0577	0,2	0,257	0,237	−0,020
2	lipsă	0,0577	0,2	0,257	0,231	−0,026
3	lipsă	0,0577	0,2	0,257	0,231	−0,026
4	lipsă	0,0288	0,1	0,128	0,115	−0,013
5	lipsă	0,0288	0,1	0,128	0,115	−0,013
6	0,0096	0,0760	0,2	0,285	0,263	−0,022
7	0,0096	0,0760	0,2	0,285	0,311	+0,026
8	0,0096	0,0760	0,1	0,185	0,198	+0,013
9	0,0096	0,0760	0,1	0,185	0,195	+0,010

bitori, ca hidrochinona, *p-terț*-butil-pirocatechina, nu influențează determinarea.

1. Granatelli, L. În: Anal. Chem. London), 31, 1959, p. 434.
2. Dolgov, B. N. În: Cataliza în chimia organică. Ed. tehnică, București, 1962, p. 248.
3. Mozingo, R., Wolf, D. și Folkers, K. În: J. Am. Chem. Soc., 65, 1943, p. 1 013.
4. * * * Kolorimetriceskie metodî opredelenia nemetalov. Izdatelstvo inostrannoi literaturî. Moskva, 1963, p. 319, 333.
5. Turina, S., Marianovik, V. și Krajovan. În: Referativnîi jurnal himii, 1964, p. G. 152.

I. A. German, E. Drăgușin și N. Ciot: **Analiza prin cromatografie de gaze a acidului cloracetic**

Acidul cloracetic obținut prin clorurarea acidului acetic conține ca impurități acid acetic și acid dicloracetic, proporția acestora fiind funcție de gradul de clorurare. În literatura de specialitate sînt descrise mai multe metode de analiză a acestui amestec, cum ar fi determinarea volumetrică [1], analiza cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni[2], separarea cromatografică pe coloană[3], analiza polarografică [4] etc.

Pentru rezolvarea acestei probleme s-a folosit cu succes metoda de analiză prin cromatografie de gaze. Astfel se obțin rezultate bune lucrîndu-se pe o coloană care are drept suport cărămidă refractară și ca fază staționară dioctilfosfat și acid fosforic [5].

În această lucrare se descrie, de asemenea, o metodă de analiză prin cromatografie de gaze a acidului cloracetic.

Metoda de lucru

Se lucrează pe un aparat cu regim termostatat de temperatură, avînd ca sistem de detecție celule de conductibilitate.

Coloana cromatografică folosită are lungimea de 90 cm și diametrul interior de 5,5 mm. Umplutura coloanei este compusă din suportul celit C_{22} de granulație 0,2—0,4 mm, impregnat cu faza staționară dinoniftalat în proporție de 30% gravimetrice. Temperatura la care sînt termostatate coloana cromatografică și celulele de conductibilitate este de 145°C, iar temperatura la capul de introducere a probelor este de 220°C.

Drept gaz portant se utilizează hidrogenul, avînd presiunea de intrare în coloană 0,17 kgf/cm², iar debitul de 40 cm³/min. Lucrînd în aceste condiții, separarea celor trei componenți se face în funcție de temperatura lor de fierbere și de polaritate. Temperaturile de fierbere sînt (la 760 mm Hg);

CH_3—COOH	118,1°C
CH_2Cl—COOH	189,0°C
$CHCl_2$—COOH	194,0°C

În cromatograma redată în figura 1 se vede ordinea de ieșire a componenților și forma curbei lor. Timpii de eluție pentru cei trei componenți în condițiile specificate sînt:

	min
CH_3—COOH	1
CH_2Cl—COOH	12
$CHCl_2$—COOH	25

Sensibilitatea metodei este bună pentru acidul acetic și acidul cloracetic, este însă destul de redusă pentru acidul dicloracetic, concentrații sub un procent nemaifiind decelate.

Durata unei analize complete este de aproximativ 35 min.

Pentru a obține rezultate cantitative, exacte, se fac amestecuri-etalon de concentrație cunoscută, pornind de la substanțele pure. Astfel se fac cîteva amestecuri-etalon variind concentrația diferiților componenți (în limitele care interesează), se calculează respectivii factori de corecție, și cu ajutorul lor se obține o curbă de etalonare (factor de corecție în funcție de concentrație). Desigur această curbă este specifică aparaturii folosite.

Utilizîndu-se la analizele curente această curbă de etalonare, se obțin rezultate bune, erorile nu depășesc 2—3% eroare relativă.

1. Krasnova, T., Ya., Lebedeva, L. T. și Malysheva, F. P. Patent U.R.S.S., 162, 132, 16 apr. 1964; C.A., 61, 1964, p. 7 711 h.
2. Wataru Funasaka, Tsuguo Kojima, Michiro Ishibashi și Hajime Kita. Bunseki Kagaku, 7, 1958, p. 69—73; C.A., 54, 1960, p. 164 e.
3. Smith, D. E., Mueller, A. W. și Rogers, N. L. În: Anal. Chem., 24, 1952, p. 1 117—1 119.
4. Elving, J., Philip și Ching-Siang Tang, În: J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, p. 3 241—3 243.
5. Akiji Ikegami și Zengo Fujino. Bunseki Kagaku, 10, 1961, p 854—858.

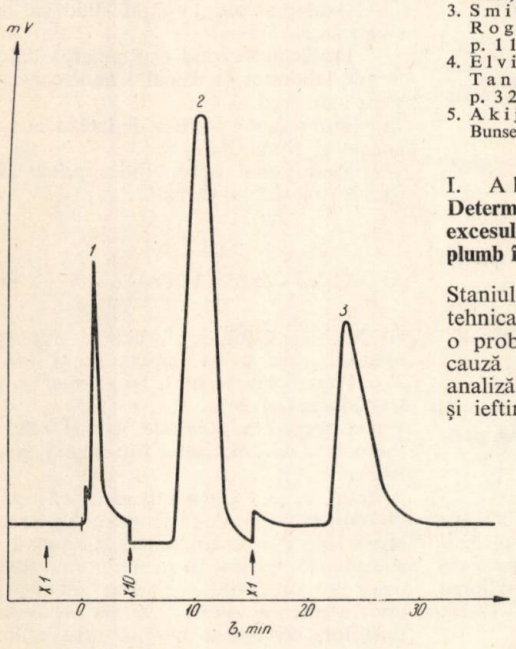


Fig. 1;
1 — acid acetic (sensibilitatea 1/1); *2* — acid monocloracetic (sensibilitatea 1/10); *3* — acid dicloracetic (sensibilitatea 1/1).

I. Al. Crișan și V. Boloș: **Determinarea staniului (II) prin retitrarea excesului de complexon III cu azotat de plumb în prezență de violet de pirocatechină**

Staniul este un element mult folosit în tehnica modernă, și determinarea sa este o problemă mereu actuală. Din această cauză se caută noi și noi metode de analiză, care să fie în același timp rapide și ieftine. Dintre procedeele moderne de analiză care satisfac aceste condiții, complexonometria este aceea care prezintă o importanță deosebită, dar în cazul staniului a fost relativ puțin aplicată pînă în prezent. Astfel, staniul se poate determina cu complexon III (sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic, notată Na_2H_2Y) prin titrare directă în prezență de albastru de metiltimol [1] sau de acid mononitrozocromotropic [2] și prin retitrarea excesului de complexon III cu soluții de Mg^{2+} [3], Zn^{2+} [4—8], Th^{3+} [9], Bi^{3+} [10], și Fe^{3+} [11], în prezența unor indicatori metalocromici potrivit aleși. În afară de aceste metode, staniul s-a mai determinat cu ajutorul complexonului III și potențiometric [12] sau polarografic [13].

În nota prezentă se dă o nouă metodă pentru determinarea staniului (II) prin retitrarea excesului de complexon III cu Pb^{2+} în prezență de violet de pirocatechină. Condițiile concrete de lucru au fost stabilite în funcție de concentrația ionilor de hidrogen la echilibrul stoichiometric al reacțiilor care stau la baza procedeului propus. Aceste reacții sînt:

$$SnY^{2-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4Y + Sn^{2+} \quad (1)$$

$$PbY^{2-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4Y + Pb^{2+} \quad (2)$$

Calculele s-au efectuat cu ajutorul formulei [14]:

$$[H^+] = \sqrt[4]{\frac{K_{MY^{2-}} \cdot \beta^2 \cdot c_0}{K_{H_4Y}}} \quad (3)$$

unde:

c_0 este concentrația inițială a complexonatului MY^{2-} (M = Pb, Sn);

β — gradul de descompunere acidă a complexonatului respectiv;

$K_{MY^{2-}}$ — constanta sa de stabilitate. Considerînd un grad de descompunere acidă de 0,1% ($\beta = 10^{-3}$) și de 1% ($\beta = 10^{-2}$) și acceptînd următoarele constante de stabilitate: $K_{PbY^{2-}} = 10^{18,04}$ [15], $K_{SnY^{2-}} = 10^{22,09}$ [16] și $K_{H_4Y} = 10^{21,09}$ [17], după efectuarea calculelor, se obțin cifrele trecute în tabela 1.

Datele din tabela 1 arată că pentru a evita erorile datorite descompunerii acide a SnY^{2-} sau PbY^{2-}, în cazul titrării

Tabela 1

CONCENTRAȚIA IONILOR DE HIDROGEN LA ECHILIBRUL STOICHIOMETRIC AL REACȚIILOR (1) ȘI (2)

Reacția	c_0	β	
		10^{-3}	10^{-2}
1	10^{-1}	$10^{-1,50}$	$10^{-1,00}$
	10^{-2}	$10^{-1,75}$	$10^{-1,25}$
	10^{-3}	$10^{-2,00}$	$10^{-1,50}$
2	10^{-1}	$10^{-2,51}$	$10^{-2,01}$
	10^{-2}	$10^{-2,76}$	$10^{-2,26}$
	10^{-3}	$10^{-3,01}$	$10^{-2,51}$

Tabela 2

mg staniu (II)		
luat	aflat	diferența
4,75	4,77	+0,02
9,50	9,54	+0,04
14,24	14,31	+0,07
18,99	18,95	−0,04
23,74	23,73	−0,01
28,49	28,57	+0,08
33,23	33,20	−0,03
37,98	38,09	+0,11
42,73	42,83	+0,10
47,48	46,42	−0,06

Sn^{2+} trebuie să se lucreze la $pH > 2$, iar în cazul Pb^{2+} la $pH > 3$. Cu alte cuvinte, la determinarea Sn^{2+} prin retitrarea excesului de complexon III cu Pb^{2+} (cînd se formează atît SnY^{2-}, cît și PbY^{2+}), în tot timpul titrării trebuie să se asigure condiția: $pH > 3$. Această concluzie a fost verificată experimental și s-au obținut rezultate corecte cînd s-a lucrat la $pH = 5—6$. Pe această bază s-a reușit să se instituie următoarea metodă:

Modul de lucru

Proba care conține 5—50 mg staniu (II) în 100 cm^3 se tratează cu un exces de soluție de complexon III 0,02 M, se adaugă 1 cm^3 soluție de violet de pirocatechină 0,01% și se aduce la $pH = 5—6$ cu o soluție de urotropină 10% (cînd soluția se colorează în galben). În continuare, se retitrează excesul de complexon III cu o soluție de azotat de plumb (II) 0,02 M, pînă la virajul culorii de la galben la albastru-verzui. Este bine să se mai adauge încă 1—2 cm^3 de soluție de urotropină înaintea punctului de echivalență. În tabela 2 se dau rezultatele obținute la determinarea staniului (II) dintr-o serie de soluții sintetice.

Datele din tabela 2 arată că metoda se poate folosi cu succes la determinări rapide de serie în laboratoarele industriale, deoarece erorile nu depășesc limita erorilor obișnuite în volumetrie.

1. Dubsky, I. În: Coll. Czech. Chem. Comun., **24**, 1959, p. 4 045.
2. Datta, S. K., Saha, S. N. În: Indian J. Appl. Chem., **27**, 1964, p. 7; Z. anal. Chem., **217**, 1966, p. 137.
3. Kubista, Z. În: Chem. Průmysl, **4**, 1954, p. 175.
4. Sajó, I. În: Magy Kém. Folyoirat, **62**, 1956, p. 56; Z. Anal. Chem., **155**, 1957, p. 202.
5. Sajó, I. În: Magy. Kém. Foly, **62**, 1956 p. 176.
6. Jankovsky, J. În: Coll. Czech. Chem. Commun., **22**, 1957, p. 1 052.
7. Kinnunen, J., Wennerstrand, B. În: Chem. Anal, **46**, 1957, p. 34.
8. Furuya, M., Tajiri, M. În: Japan Analyst, **12**, 1963, p. 389; Z. Anal. Chem., **207**, 1965, p. 56.
9. Kinnunen, J., Wennerstrand, B. În: Chem. Anal, **46**, 1957, p. 92.
10. Dixon, M., Heinle, P. J., Humlicek, D.E., Miller, R. L. În: Chem. Anal, **51**, 1962, p. 42.
11. Iurist, I. M., Koratkova, D. I. În: Zavodsk Lab., **28**, 1962, p. 660.
12. Budanova, L. M., Platonova, O. P. În: Zavodsk Lab., **21**, 1955, p. 1 294.
13. Kitagawa, T., Nakano, K. În: Japan Analyst, **10**, 1961, p. 1 235; Z. Anal. Chem., **195**, 1963, p. 296.
14. Liteanu, C., Crișan, I., Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Cluj, Chemia, 8 (2), 1963, p. 113; Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 11 600e; Analyt. Abstr., **12**, 1965, p. 3 693; Chem. Zentr., 1966, 3—0 447.
15. Schwarzenbach, G., Gut, R., Anderegg, G. În: Helv. Chim. Acta, **37**, 1954, p. 937.
16. Smith, T. D. În: J. Chem. Soc., 1961, p. 2 554.
17. Schwarzenbach, G., Ackermann, H. În: Helv. Chim. Acta, **34**, 1947, p. 1 798.

Cronică

A XX-a întîlnire internațională privind studiul apelor

Societatea CEBEDEAU a organizat la Liège (Belgia), între 22 și 27 mai 1967, cu ocazia aniversării a douăzeci de ani de la înființare, o întîlnire internațională privind studiul apelor.

Lucrările s-au desfășurat sub conducerea mai multor ministere din Belgia, precum a unor organizații naționale și internaționale și au fost grupate pe trei teme principale:

— Apa în secolul al XX-lea.
— Coroziunea și anticoroziunea.
— Materialele plastice.

În fiecare zi au avut loc ședințe plenare în care s-au ținut conferințe cu caracter general, în timp ce comunicările de specialitate s-au desfășurat în diverse secții și subsecții.

Dintre acestea, mai importante se menționează:

— Utilizarea barajelor pentru reglarea debitelor scăzute ale rîurilor.
— Tratarea apelor cu ozon.
— Cercetări în curs privind chimia apelor.
— Tratamentul apelor uzate și industriale.
— Infectarea apelor rîurilor.
— Probleme de eroziune și coroziune chimică a conductelor de canalizare.
— Comportarea inhibitorilor.
— Protecția catodică.
— Studiul și aplicarea materialelor plastice.

În cursul întîlnirii s-au organizat vizite, demonstrații și excursii cu caracter demonstrativ.

Congresul internațional privind problema sulfului

Între 23—25 mai 1967 a avut loc la Toulouse (Franța), sub auspiciile Universității din Toulouse și ale Institutului de inginerie chimică, Congresul internațional privind problema sulfului, cu tema « Oxizii sulfului în chimia modernă ».

Problemele care s-au dezbătut în cadrul lucrărilor au fost grupate în cinci teme principale, dintre care mai importante se menționează:

I. Arderea sulfului.
— Oxidarea directă a sulfului la trioxid de sulf.
— Obținerea bioxidului de sulf prin arderea sulfului.

II. Proprietățile fizico-chimice ale compușilor oxigenați ai sulfului:
— Stabilizarea trioxidului de sulf.
— Studiul diferiților compuși solizi în sistemul $HNO_3—SO_3$.
— Condensarea vaporilor $H_2SO_4—H_2O$.
— Echilibrul lichid-vapori $SO_2—SO_3$.
— Solubilitatea SO_2 în diferiți solvenți clorurați anhidri.

III. Reacții chimice în bioxid de sulf lichid ca solvent:
— Spectre Raman și în infraroșu ale alcoolilor alifatici, benzen și amine în bioxid de sulf ca solvent;
— Reacțiile radicalului antracen în bioxid de sulf.
— Sulfonarea produselor alchilaromatice cu SO_3 în bioxid de sulf lichid.
— Reacții în bioxid de sulf lichid.

IV. Diferite grade de oxidare a sulfului:
— Monoxidul de sulf și comportarea sa chimică.
— Descrierea produselor de sulf cu catene ramificate.
— Oxidarea sulfului și a compușilor săi în mediu apos omogen.
— Oxidarea bioxidului de sulf și a sulfitului de amoniu în prezența bazelor organice lichide.
— Oxidarea bioxidului de sulf adsorbit într-o rășină piridinică.
— Oxizii de sulf ca produse de oxidare catalitică a hidrogenului sulfuros.

V. Conversia bioxidului de sulf la trioxid de sulf:
— Arderea bioxidului de sulf la trioxid de sulf în prezența combustibililor organici.
— Studiul catalizatorilor pentru amestecuri sărace în SO_2.
— Cercetări privind randamentul de oxidare a bioxidului de sulf în reacțiile de contact.
— Încercări de aplicare a oxidului de crom la oxidarea SO_2 la SO_3.
— Oxidarea SO_2 în strat fluidizat de catalizator.
— Probleme privind extrapolarea datelor de laborator la calculul unui convertizor industrial.

În cadrul ședinței plenare de închidere s-a prezentat comunicarea:
— Mecanismul și condițiile optime ale oxidării bioxidului de sulf.

Al XXI-lea Congres IUPAC

Al XXI-lea Congres de chimie pură și aplicată, care se va ține la Praga între 4 și 10 septembrie 1967, își va desfășura lucrările în trei secții.

Prima secție va cuprinde lucrări referitoare la « Automatizarea în chimia analitică ».

A doua secție, « Chimia toxicologică » este divizată în două, după teme: a) izolarea, identificarea și determinarea cantitativă a substanțelor toxice; b) metabolismul toxinelor și drogurilor, cinetica eliminării unor asemenea substanțe și ale metaboliților lor, cercetarea acțiunii otrăvurilor

A treia secție, « chimia acizilor nucleari », se împarte în grupele: a) pirimidine și baze purinice și analogii lor, nucleoside naturale și anomalii; c) nucleotide și oligonucleotide.

Conferințe EUCHEM

În luna aprilie au avut loc conferințele EUCHEM.

— Mecanisme de reacție anorganică, la Kinsale (Irlanda), între 10 și 14 aprilie 1967;

— Natura legăturii prin punți de hidrogen, la Elmau (Germania), între 16 și 21 aprilie 1967;

— Probleme de stereochimie, la Bürgenstock (Elveția), între 30 aprilie și 6 mai 1967.

Simpozion internațional despre alimente și concentrate proteinice

Între 27 iunie și 4 iulie va avea loc la Mysore (India) un simpozion despre alimente și concentrate proteinice, organizat de Consiliul pentru cercetări științifice și industriale din New Delhi (India), împreună cu institutele naționale din S.U.A. și Asociația tehnologilor de alimente din India.

Simpozionul cuprinde teme referitoare la: aspecte generale ale alimentelor proteinice, aspecte economice, producerea și înlocuirea aminoacizilor, toxicologie, concentrate de proteine etc.

◇ ◇ ◇ ◇ ◇ ◇

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

Un colectiv de ingineri de la Combinatul de îngrășăminte cu azot-Tîrgu Mureș a aplicat în producție o soluție ingenioasă. Este vorba despre introducerea aerului de 4 at disponibil de la fabrica de oxigen pe linia de refulare a turbocompresoarelor de gaze nitroase înainte de oxidare. Urmarea a fost obținerea unei creșteri de peste 15% a capacității de producție la fabrica de acid azotic, față de capacitatea proiectată.

Prin această soluție s-au asigurat condițiile ca fabrica de azotat de amoniu să poată produce în acest an cu 18 400 t azotat de amoniu mai mult față de capacitatea proiectată, ceea ce reprezintă o creștere de 12,2%.

★

La Combinatul chimic-Făgăraș s-a obținut pentru prima dată 78% din producție fenol pur, față de 40% cît se realiza înainte. Aceasta se datorește perfecționării procesului de producție prin aplicarea unui nou procedeu de purificare a fenolului.

De asemenea, prin aplicarea altor măsuri, ca mărirea suprafeței la evaporarea în faza de sulfonare a benzinei, înlocuirea retortelor etc., s-a mărit capacitatea de producție cu 1 500 t/an, ceea ce contribuie la lărgirea exportului acestui produs.

★

De la intrarea în funcțiune, Uzina chimică-Pitești a realizat însemnate cantități de negru de fum peste sarcinile de plan.

Din punct de vedere calitativ, negrul de fum realizat la Pitești se situează la nivelul celui obținut în țări cu vechi tradiții industriale. El asigură dublarea rezistenței la frecare a anvelopelor. Materia primă pentru acest produs o constituie produsele petroliere grele, reziduuri ale rafinăriilor care pînă acum nu erau valorificate.

★

Un grup de cercetători științifici de la Combinatul chimic din Craiova a obținut, după numeroase experimentări, un nou tip de catalizator de conversie neplatinat. Realizat pentru prima oară în țară, noul catalizator poate fi folosit în industria chimică la fabricarea acidului azotic, unde înlocuiește 75% din consumul de catalizatori pe bază de platină folosiți pînă acum. În prezent, se fac pregătiri pentru începerea fabricației pe scară industrială a noului produs.

★

La Uzina de alumină din Oradea s-a introdus recent pe scară industrială procedeul tehnologic de îmbunătățire a calității aluminei prin folosirea mineralizatorilor. Noul procedeu, care se bazează pe utilizarea în faza de calcinare a fluorurii de aluminiu și a criolitei regenerate, a fost pus la punct de specialiștii din uzină și ICECHIM, iar produsul astfel obținut a trecut cu succes experimentările la care a fost supus la Combinatul de aluminiu de la Slatina.

Utilizarea mineralizatorilor are ca urmare mărirea unghiului de taluz al aluminei la nivelul produsului corespunzător pe plan mondial. Acest fapt duce concomitent la reducerea consumului specific de alumină și de energie electrică la tona de aluminiu fabricat la Slatina, mărind totodată cu 5—8% capacitatea de producție a cuptorului de calcinare.

★

Institutul de cercetări pentru chimizarea gazului metan « Chimigaz » — Mediaș a definitivat procesul tehnologic a circa 60 de produse noi, din care o parte au trecut în producția industrială.

Încadrat în planul unitar de cercetare pe anul 1966/1967, Institutul « Chimigaz » dezvoltă o intensă activitate. În anul 1966 au intrat în fază de proiectare 12 procese elaborate de cercetătorii institutului, iar în 1967 se trece la proiectarea a încă cinci procese tehnologice pentru care cercetările sînt încheiate.

★

Pentru obținerea unei calități superioare a tetraciclinei, conform cerinței pieții externe, la Fabrica de antibiotice-Iași s-a reușit reducerea indicelui de umiditate a produsului cu 10% sub prevederile farmacopeelor străine. Pentru soluționarea în condiții optime a acestei probleme s-a preconizat folosirea metodei de uscare a substanței în pat fluidizat. Folosirea acestei tehnici de uscare avansată duce și la obținerea unei activități antibiotice sporite.

Îmbunătățirile aduse în tehnologia de fabricație au permis includerea în nomenclatorul de export și a altor produse,

printre care: moldamin, strepancil, vitamina B_{12}, cristal, iar mai recent tetraciclină clorhidrat, care a intrat în fabricaţie curentă.
Faţă de anul trecut din totalul producţiei fabricii cantitatea de produse destinate exportului creşte în acest an cu 6%, sporuri substanţiale fiind prevăzute la streptomicină, tetraciclină şi produsele noi. Aceste sporuri de produse disponibile pentru piaţa externă sînt posibile prin îmbunătăţirea continuă a indicilor tehnologici, în special creşterea substanţială a activităţii de fermentaţie şi reducerea pierderilor la extracţie şi purificare.

★

La secţia din Cluj a Institutului de fizică atomică al Academiei a intrat în probe tehnologice prima instalaţie românească de separare a azotului. Instalaţia, proiectată şi construită de către un colectiv format din prof. dr. docent V. Mercea, membru corespondent al Academiei, ing. Tr. Fodor şi ing. M. Peculea şi chim. D. Axente, va permite, pentru întîia oară într-un laborator din ţara noastră, obţinerea izotopului stabil ^{15}N, cu largă utilizare în agricultură, biologie, chimie etc. Izotopul produs cu ajutorul noii instalaţii româneşti va fi de cîteva ori mai ieftin decît cel provenit din import.

▲ ▲ ▲ ▲ ▲ ▲

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Cu privire la influenţa asociaţiilor moleculelor sărurilor aminelor asupra mecanismului de extracţie a sărurilor metalelor cu aceşti agenţi de extracţie. Pe baza studiului extracţiei ionilor de cobalt bivalent, din soluţii clorhidrice, cu soluţii de clorură de tri-*n*-octilamoniu s-a putut trage concluzia că extracţia sărurilor metalice cu sărurile aminelor are loc cu formare de asociaţii ale moleculelor aminice, care se adiţionează la sărurile metalice fără a-şi schimba gradul de asociere (fenomen general valabil pentru concentraţii mici de săruri metalice). În cazul extracţiei clorurii de cobalt cu o soluţie de clorură de tri-n-octilamoniu în *p*-xilen, mecanismul arătat al extracţiei se menţine şi la concentraţii de cobalt apropiate de saturaţie.

Şmidt, V. S., Mejov, E. A. şi Şesterikov, V. N., J. Neorgan. Him., **11**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 780–2 783.

O considerare tridimensională a solubilităţii. Cu ajutorul a trei parametri — parametrul solubilităţii, parametrul legăturii de hidrogen şi momentul electric— au fost construite modele tridimensionale care fac posibilă prezicerea solubilităţii polimerilor celulozici în dizolvanţi organici cu mai multă exactitate decît pînă în prezent. Valorile pentru parametrul solubilităţii şi pentru momentul electric au fost luate din indicaţiile din literatură. Valorile pentru parametrul legăturii de hidrogen au fost determinate pe bază de măsurători spectroscopice, stabilindu-se valoarea unităţii de tărie a legăturii de hidrogen. Pentru prima dată se atribuie legăturilor de hidrogen valori cantitative pe bază de măsurători fizice.
Modelul polimer-dizolvant permite lămurirea raportului existent între dizolvanţi, precum şi cel dintre dizolvanţi şi polimeri. De asemenea s-a realizat pentru prima dată o reprezentare grafică a raportului de diluţie.

Crowley, J. D., Teague G. S. jr. şi Lowe J. W. jr., Farbe Lack, **73**, nr. 2, ian. 1967, p. 120–131.

Echilibrul lichid — vapori în sistemele duble *n*-butilamină-apă. Au fost efectuate lucrări experimentale pentru verificarea termodinamică a sistemelor duble formate de *n*-butilamine şi apă. S-a constatat că sisteme ca *n*-monobutilamină-apă, *n*-dibutilamină-apă şi *n*-tributilamină-apă se caracterizează prin abateri mari pozitive de la sistemele ideale. Concordanţa datelor experimentale cu datele rezultate din calcul după metoda lui V. B. Kogan a fost satisfăcătoare pentru sistemul *n*-monobutilamină-apă. S-a constatat că sistemele apă-*n*-tributilamină şi apă-*n*-dibutilamină dau heteroazeotropi cu punct de fierbere mai scăzut.

Komarov, V. M. şi Kricevţov, B. K., J. Prikl. Him., **39**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 834–2 838.

Echilibrul de fază lichid-vapori în sistemele apă-acid formic-acid propionic la presiune atmosferică

Kuşner, T. M., Taţievskaia, G. I. şi Serafimov, L. A., J. Fiz. Him., **41**, nr. 1, ian. 1967, p. 237–243.

Determinarea entalpiei de vaporizare prin cromatografie de gaze. Se descrie o aparatură de cromatografie de gaze cu dispozitiv de dozare precisă a volumului de vapori saturaţi ai produsului de studiat. Din dependenţa de temperatură a înălţimii vîrfurilor se determină, cu o precizie de ±1 — 3%, căldura de evaporare în domeniul de presiune 5–200 torr. Se dau date despre 1-propanol (11,07 kcal/mol), *n*-butanol (12,00 kcal/mol), metiletilcetonă (7,94 kcal/mol), dietilcetonă (9,19 kcal/mol), *n*-heptan (8,95 kcal/mol) şi *p*-dioxan (9,13 kcal/mol).

Geiseler, G. şi Jannasch, R., Z. Phys. Chem., Leipzig, **233**, nr. 1–2, noiemb. 1966, p. 42–48.

Variaţia vitezei de ardere a amestecurilor de metan-bioxid de carbon-aer în funcţie de temperatura iniţială şi compoziţia amestecului de gaze. Cu ajutorul metodei arzătorului Bunsen cu flacără laminară, au fost studiate influenţele temperaturii de preîncălzire şi compoziţiei unor amestecuri de metan-bioxid de carbon-aer asupra vitezei de ardere a acestor amestecuri. Temperatura de preîncălzire a fost variată de la 20 la 600°C, în intervale de 50°C, iar conţinutul în bioxid de carbon al amestecului a fost variat între 0 şi 70%, de fiecare dată cu 10%.
Rezultatele obţinute sînt redate în tabele şi diagrame.

Szalay, O., Magy. Kém. Folyóirat, **73**, nr. 1, ian. 1967, p. 4–10.

Relativ la legile care guvernează variaţia unor caracteristici termice ale oxizilor metalici. Studiul datelor referitoare la temperatura de topire şi la stabilitatea termică a oxizilor metalelor de tranziţie (la diferite trepte de oxidare a metalelor de tranziţie) a arătat că aceste caracteristici sînt determinate de caracterul distribuţiei electronilor de valenţă a componenţilor şi de probabilitatea formării unor configuraţii electronice stabile ale atomilor metalelor de tranziţie şi ale oxigenului. Scăderea ponderii statistice a configuraţiilor stabile şi creşterea cantităţii de electroni nelocalizaţi duce la scăderea temperaturii de topire şi la micşorarea stabilităţii termice a oxizilor.

Mahalov, I. S. şi Samsonov, G. V., Neorgan. Materiali, **2**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 162–2 167.

Relaţii între structură şi proprietăţi fizice la hidrocarburi superioare. Pentru 28 hidrocarburi C_{26} din diferite clase se dau principalele proprietăţi fizice (punct de topire, indice de refracţie, densitate, refracţie moleculară, viscozitate, volum de retenţie pe Apiezon L, linii caracteristice în spectrele IR) discutîndu-se relaţiile între structura şi variaţia acestor proprietăţi.

Studt, P., Erdöl Kohle **19**, nr. 12, dec. 1966, p. 893–896.

Spectrele în infraroşu ale aminoacizilor în regiunea 700–400 cm^{-1}. S-au determinat spectrele în infraroşu a 49 aminoacizi cu structuri foarte diferite. Aceşti aminoacizi au patru benzi caracteristice în domeniul 700–400

cm^{-1}. Se discută aceste benzi şi se corelează cu structura lor chimică, stabilindu-se posibilitatea determinării calitative şi cantitative a produselor cercetate.

Warren, J. R., Thompson, E. W., Zarembo, E. J. şi Eisdorfer, B. I., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, **49**, nr. 5, oct. 1966, p. 1 083–1 085.

Spectrele infraroşii ale 1,2,3-triazol-N-oxizilor

Borello, E., Zecchina, A. şi Guglielminotti E., J. Chem. Soc., B, nr. 12, dec. 1966, p. 1 243–1 245.

CINETICĂ

Cinetica oxidării acidului *o*-toluic cu ajutorul bicromatului de sodiu. Se descrie un procedeu pus la punct la scară-pilot pentru obţinerea acidului ftalic din acid toluic prin oxidare cu bicromat de sodiu. Ca produse secundare rezultă hidroxid de sodiu şi oxid cromic, insolubil. Experimentările s-au efectuat la temperaturi variind între 230 şi 260°C şi presiuni între 120 şi 140 at. Viteza de oxidare este proporţională cu concentraţia în bicromat de sodiu. Mecanismul de oxidare propus, corespunzător datelor experimentale, coincide cu mecanismele cunoscute pentru oxidarea hidrocarburilor cu ajutorul bicromatului de sodiu.

Bixel, J. C. şi Drayer, D., Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **5**, nr. 4, oct. 1966, p. 376–379.

Viteza de descompunere a nefelinei prin metoda hidrochimică

Sajin, V. S. şi Denisevici, V. E., J. Prikl. Him., **39**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 617–2 626.

Cinetica şi mecanismul reacţiilor de substituţie a complecşilor. IV. Descompunerea termică a complecşilor de tipul $[Co(Cy)_2\ Amin_2]X$. Au fost sintetizaţi 30 de complecşi noi de tipul $[Co(Cy)_2\ Amin_2]\ X$, unde *Cy* reprezintă 1,2-ciclohexandiondioxima (nioxima); amina a fost anilina, *o*-, *m*- şi *p*-toluidina, *o*- şi *p*-etilanilina, *o*- şi *p*-anisidina, iar *X* a fost Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, ClO_4^-, NO_3^- şi anioni complecşi ca: $[Co(NH_3)_2\ (CO_2)_4]^-$, $[Cr(NH_3)_2\ (SCN)_4]^-$, $[Cr(SCN)_6]^{3-}$. Comportarea acestor complecşi a fost studiată cu ajutorul analizei termogravimetrice. În cazul halogenurilor şi tiocianaţilor s-a observat formarea unui compus intermediar $[Co(Cy)_2Amin\ X]$. Au fost calculate energiile de activare şi entropiile reacţiei de substituţie din care rezultă acest intermediar. Pe baza datelor cinetice se face o presupunere cu privire la mecanismul reacţiei.

Zsakö, J., Várhelyi, C. şi Kékedy, E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **51**, nr. 1, 1967, p. 55–63.

Cinetica şi mecanismul reacţiilor în medii de acid tare concentrat. XII. Cinetica hidrolizei *o*-nitroacetanilidei în soluţii apoase de acid sulfuric. Constanta monomoleculară de viteză a hidrolizei *o*-nitroacetanilidei creşte în intervalul de concentraţie a acidului sulfuric de la 0,98 la 38,93%, este staţionară în intervalul 38,9–48,74% şi apoi scade rapid de la 48,74 la 77,95%. Ecuaţia dependenţei constantei de viteză de concentraţia acidului corespunde treptei determinante de viteză. În intervalul 0,98–38,93% dependenţa este liniară cu $C_{H_3O^+}$; *o*-nitroacetanilida nu este ionizată. Reacţia liniară se menţine şi la concentraţii de acid mai mari, dar constanta de viteză scade datorită scăderii concentraţiei de anilidă în formă neionizată.

Vinnik, M. I., Medveţkaia, I. M., Andreeva, L. P. şi Tigher, A. E., J. Fiz. Him., **41**, nr. 1, ian. 1967, p. 252–260.

Metodă termografică de studiere a cineticii de polimerizare

Merjanov, A. B., Abramov, V. G. şi Abramova, L. T., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **171**, nr. 4, dec. 1966, p. 901–904.

CATALIZĂ

Catalizatori ai reacţiei de hidrocarboxilare a diolefinelor. În urma unor încercări s-a constatat că cei mai buni catalizatori ai reacţiei de hidrocarboxilare a butadienei, cu obţinerea de acid 3-pentenic, mediul de reacţie fiind piridina, sînt carbonilii de cobalt. Carbonilii de rodiu şi de iridiu au o activitate şi selectivitate mai redusă. Utilizarea carbonilului de fier permite să se obţină doar urme de acid nesaturat. Carbonilul de nichel nu are nici o influenţă catalitică asupa reacţiei.

Imeanitov, N. S. şi Rudkovskii, D. M., J. Prikl. Him., **39**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 811–2 814.

Polimerizarea Ziegler a olefinelor. VII. Natura centrilor activi în catalizatorii convenţionali şi lipsiţi de alchili-metal

Youngman, E. A. şi Boor, J., J. Polymer Sci. B, **4**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 913–919.

Studiul structural şi magnetic al soluţiilor solide de oxizi – Cr_2O_3 în MgO. Importanţa studiului structural al soluţiilor solide de oxizi ai metalelor tranziţionale în oxizi inerţi se datoreşte folosirii lor drept catalizatori. Se studiază caracteristicile structurale ale reţelei cristaline utilizînd difracţia de raze X şi proprietăţile magnetice ale soluţiilor solide Cr_2O_3-MgO, precum şi Cr_2O_3-Li_2O-MgO.

Cimino, A., Tacono, M. Lo., Porta P. şi Valigi, M. Z. Phys. Chem., Frankfurt, **51**, nr. 5–6, dec. 1966, p. 301–314.

Nichelul drept catalizator de alchilare

Bonner, W. A. şi Grimm, R. A., J. Org. Chem., **31**, nr. 12, dec. 1966, p. 4 304–4 307.

PROCESE ŞI APARATE

Pierderi de viteză în coturile conductelor la transportul pneumatic. Transportul pneumatic al materialelor pe conducte are la bază curgerea a două faze: solid + gaz. Deşi se cunosc formule pentru calcularea coturilor de conducte pentru asemenea sisteme, ele dau de multe ori rezultate neexacte, care pot cauza dificultăţi la proiectarea, respectiv la construcţia de instalaţii noi.
Cu ajutorul unor interpretări matematice – hidrodinamice s-au dedus formule care pot rezolva această problemă. Metoda de analiză a fost aplicată la trei cazuri de aşezare a coturilor de conducte: cot de conductă în plan orizontal, cot de conductă în plan vertical cu o curgere considerată orizontală; cot de conductă în plan vertical cu o curgere considerată verticală. S-a constatat că cea mai bună soluţie o prezintă un cot vertical cu o curgere considerată verticală.

Haag, A., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 1, ian. 1967, p. 65–66.

Adsorbţia vaporilor de benzen dintr-un curent de aer, cu straturi de cărbune activ. I. Cea mai eficientă aranjare fizică a stratului

Jones, W. M., J. Appl. Chem., **16**, nr. 12, dec. 1966, p. 345–349.

Adsorbţia vaporilor de benzen dintr-un curent de aer, cu straturi de cărbune activ. II. Mecanismul determinant de viteză

Jones, W. M., J. Appl. Chem., **16**, nr. 12, dec. 1966, p. 349–355.

Unele caracteristici ale agitării particulelor solide în pat fluidizat. Folosind drept material pentru experimentare granule de nisip de cuarţ cu diametrul de 0,1–0,5 mm şi de 0,1–0,25 mm şi o viteză a aerului cuprinsă între cea minimă necesară pentru pseudofluidizare şi pînă la de trei ori mai mare decît aceasta, s-au determinat coeficienţii de agitare a particulelor solide în pat fluidizat. S-a stabilit că coeficientul de agitare a particulelor solide în pat fluidizat variază liniar cu viteza aerului şi este egal cu zero la o viteză corespunzătoare vitezei minime de pseudofluidizare a stratului dat. S-a dedus o formulă empirică care exprimă această relaţie. Se dă schema instalaţiei de laborator folosite pentru determinări.

Voldman, G. M., Zelieman, A. N. şi Tumin, N. A., Izv. Vîsşih Ucebnih Zavedenii, Ţvetn. Met., **9**, nr. 6, 1966, p. 41–47.

Transfer de masă în tub cu pereţi udaţi la agitarea fazei lichide

Kulov, N. N. şi Maliusov, V. A., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **171**, nr. 6, dec. 1966, p. 1 388–1 391.

Instalaţie de laborator pentru reacţii chimice care necesită încălzire şi agitare simultană. Se dă schema şi se descrie funcţionarea unei instalaţii simple de laborator, din sticlă, care permite efectuarea unei serii de procese care necesită încălzire şi agitare simultană. Instalaţia permite să se lucreze fără accesul aerului atmosferic şi luarea de probe de gaz fără impurificarea amestecului de reacţie cu grăsimi folosite la ungerea şlifurilor.

Konečny, V., Winternitz, P. şi Jurkovič, G., Chem., Listy, **60**, nr. 12, dec. 1966, p. 1 615–1 616.

O metodă îmbunătăţită pentru proiectarea schimbătoarelor de căldură în contracurent

Ramalho, R. S. şi Bui, V. T., Chem. Eng., **73**, nr. 26, dec. 1966, p. 89–97.

Reactoare gaz-lichid. I. Teorie. O dată cu dezvoltarea catalizei în fază lichidă şi a importanţei reacţiilor în suspensii, reactoarele catalitice gaz-lichid ocupă un loc din ce în ce mai predominant în industria chimică. Totuşi, publicaţiile cu privire la proiectarea raţională a unor asemenea reactoare sînt încă reduse ca număr.
Pentru a face unele consideraţii cu privire la proiectarea unui reactor gaz-lichid, sînt analizate mai întîi aspecte teoretice ale proceselor care au loc în asemenea reactoare. Astfel, procesul de transfer de masă este discutat în lumina teoriilor moderne: teoria filmului şi postulatele penetraţiei şi reînnoirii întîmplătoare a suprafeţelor. Procesul de absorbţie este analizat în cazul unor reacţii ireversibile de ordinul pseudo-întîi, într-un lichid al cărui volum raportat la unitatea de interfaţă este cunoscut, precum şi în cazul unor reacţii de ordinul doi.
În lumina modelelor teoretice se dau indicaţii pentru proiectarea unor reactoare industriale folosind cu atenţie datele obţinute în laborator.

Bridgwater, J. şi Carberry, J. J., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 1, ian. 1967, p. 58–64.

Aparaturi mari la presiuni ridicate pentru chimie, petrochimie şi tehnica nucleară

Maier, A. F., Ind. Chim. Belge, **32**, nr. 1, ian. 1967, p. 19–31.

COROZIUNE

Folosirea nichelului şi a oţelurilor inoxidabile ca materiale de construcţie în procesele de clorurare. În vederea găsirii unor materiale de construcţie adecvate pentru procesele de clorurare a hidrocarburilor alifatice în fază gazoasă şi lichidă, dată fiind agresivitatea lor foarte ridicată, s-au studiat, din punctul de vedere al rezistenţei la coroziune, următoarele materiale: nichelul, oţelurile crom-nichel, aliajele cu conţinut ridicat de nichel. Se dau datele experimentale referitoare la o serie de amestecuri de clorurare şi limitele optime de stabilitate a materialelor cercetate.

Čurda, M., Majrich, A., Holas, J. şi Dvořak, P., Chem. Průmysl, **16/41**, nr. 12, dec. 1966, p. 736–738.

Acţiunea anticorosivă a benztiazolului şi a derivaţilor săi în mediu neutru şi acid. În concentraţie de 0,8–1%, benztiazolul reduce viteza de coroziune a oţelului şi a fontei în mediu neutru de 5–15 ori; coroziunea cuprului este micşorată doar la concentraţii de 0,01–0,2%. În mediu de acid clorhidric, la pH = 1 – 5, mici cantităţi (0,1%) de benztiazol stimulează coroziunea oţelului, pentru a avea, la 0,4–0,5%, un efect întîrzietor, fără a da protecţie completă. Soluţiile sării de sodiu a mercaptobenztiazolului sînt inhibitori eficace ai coroziunii fontei, oţelului şi cuprului în medii neutre şi acide, la concentraţii 0,15–0,5%, după natura metalului.

Neznamova, T. G., Dobrovolskaia, V. P. şi Barannik, V. P., Ukr. Him. J., **32**, nr. 12, dec. 1966, p. 1 361–1 364.

Utilizarea emailurilor antiacide în industria chimică

Veres, Gy., Magy Kém. Lapja, **22**, nr. 1, ian. 1967, p. 28–32.

ELECTROCHIMIE

Studiul corelaţiei între oxidare şi comportarea electrochimică a anozilor de cărbune în electroliza aluminiului. Consumul ridicat al anozilor de cărbune în procesul de obţinere electrolitică a aluminiului este cauzat de neomogenitatea structurii şi de desprinderea şi căderea în electrolit a particulelor de cocs de umplutură. Studiul experimental într-o celulă construită special în acest scop al oxidării şi al deteriorării electrozilor de cărbune prin dezagregare şi fărîmiţare a arătat că, o dată cu creşterea gradului de oxidare şi a friabilităţii, creşte consumul de curent. Se dau curbele care demonstrează corelaţia dintre comportarea anozilor în celula experimentală şi consumul de curent. În modul acesta studiul de laborator poate folosi pentru aprecierea comportării electrozilor în procesul industrial.

Vedernikov, G. F. şi Vetnikov, M. M., Izv. Visşih Ucebnih Zavedenii, Ţvet. Met., nr. 6, 1966, p. 63–67.

Supratensiunea hidrogenului pe electrozi picători de galiu, aliaj indiu-galiu şi mercur-galiu. Se examinează supratensiunea hidrogenului pe electrozi picători de Ga, In-Ga şi Hg-Ga, la temperaturi cuprinse între 30 şi 60°C. Se observă o creştere a supratensiunii hidrogenului pe aliajele In-Ga şi în special pe Hg-Ga, comparativ cu cea observată pe Ga. Au fost determinate entalpiile de activare a procesului, extrapolate la potenţialul reversibil şi corectate pentru efectele de strat dublu.

Butler, J. N. şi Meehan, M. L., Trans. Faraday Soc., **62**, nr. 12, dec. 1966, p. 3 524–3 534.

Electrochimia oxizilor superficiali. Dat fiind rolul important pe care îl au oxizii superficiali în procesele electrochimice fie prin modificarea directă a caracterului energetic al absorbţiei, fie prin modificarea potenţialului la suprafaţa metalului, s-a efectuat studiul proprietăţilor electrochimice ale oxizilor superficiali, în special efectul acestora asupra reacţiilor de oxidoreducere. Se dau date experimentale asupra peliculelor oxidice formate pe nichel, fier, aur şi se propune un mecanism referitor la cinetica de formare a peliculelor oxidice în decursul proceselor electrochimice.

Makrides, A. C., J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 158–1 165.

Formarea şi distrucţia electrolitică a anionilor vii

Funt, B. L., Bhadani, S. N. şi Richardson, D., J. Polymer Sci, **A–1, 4**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 2 871–2 882.

Studiul caracteristicilor electrochimice ale taliului

Kocegarov, V. M. şi Samuilenkova, V. D., Izv. Visşih Ucebnih Zavedenii, Ţvet. Met., nr. 6, 1966, p. 101–102.

RADIOCHIMIE

Formarea indusă de radiaţii a bromurilor de alchilstaniu. II. 1-Brombutanolul reacţionează cu staniul metalic sub influenţa radiaţiilor γ ale ^{60}Co. Reacţia prezintă o perioadă de inducţie într-un întreg domeniu de temperatură şi depinde de intensitatea radiaţiei. Distribuţia produselor depinde atît de temperatură, care controlează conversia, cît şi de doza de radiaţii. La 101°C, o doză de $4{,}86.10^5$ rad. dă o conversie de 9,1%, produsul conţinînd 1,1% Bu_3SnBr, 92,9% Bu_2SnBr_2, 0% $BuSnBr_3$, 6,0% $SnBr_4$; la o doză de $56{,}0.10^5$ rad. conversia atinge 61%, iar produsul conţine 5,0% Bu_3SnBr, 78,7% Bu_2SnBr_2, 8,6% $BuSnBr_3$ şi 7,7% $SnBr_4$. Valoarea G variază invers cu radicalul intensităţii şi are valori peste 10^3, indicînd reacţii înlănţuite de ordinul 10^2–10^3.

Fentiman, A. F., Wyant, R. E., Mc. Farling, J. L. şi Kircher, J. F., J. Organometal. Chem., **6**, dec. 1966, p. 645–651.

Transformările *n*-hexanului pe catalizator alumino-crom-potasic iradiat în reactor nuclear. Un catalizator cu compoziţia Al_2O_3: Cr_2O_3: K_2O de 90,7 : 5,6 : 3,7 (%-mol) a fost iradiat cu neutroni lenţi într-un reactor nuclear, cu doze de $0{,}8$–$1{,}2 \cdot 10^{13}$ neutroni/cm^2. S-au format următorii izotopi radioactivi: ^{51}Cr, ^{42}K, ^{28}Al, ^{19}O, ^{24}Na, ^{59}Fe, din care, în momentul experimentului, îşi păstrau activitatea ^{51}Cr şi

^{59}Fe. Peste catalizatorul original şi cel iradiat s-a trecut *n*-hexan, la viteze volumice de 2,0—3,2 h^{-1}, la 500°C, observîndu-se modificarea selectivităţii; randamentul în hidrogen se micşorează şi are loc o intensificare a procesului de cracare şi de dehidrociclizare.

Spiţîn, V. I., Şuikin, N. I., Mihailenko, I. E. şi Petrova, O. M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **171**, nr. 4, dec. 1966, p. 907.

CHIMIE ANORGANICĂ

Hidratarea tripolifosfatului de sodiu cu vapori de apă. A fost efectuat un studiu pentru lămurirea cineticii şi pentru determinarea umidităţii critice sau a presiunilor de hidratare a tripolifosfatului de sodiu. Studiile efectuate asupra formelor I şi II de $Na_5P_3O_{10}$ au arătat că hidratarea începe după ce cantitatea de apă adsorbită reversibil pe suprafaţă întrece o valoare critică. Au fost măsurate influenţele grosimii stratului şi suprafeţei specifice a tripolifosfatului asupra vitezei de hidratare. Influenţa umidităţii relative asupra vitezei de hidratare a fost urmărită la temperaturi cuprinse între 26,6 şi 69,6°C. Din rezultatele obţinute se presupune că difuziunea apei adsorbite prin particulele de tripolifosfat este factorul determinant de viteză în reacţie, în apropierea umidităţii critice. Deoarece umiditatea critică la o temperatură dată pentru hidratarea formei I de $Na_5P_3O_{10}$ este mai mică decît aceea pentru forma II, această proprietate poate fi utilizată la determinarea conţinutului formei I în tripolifosfat.

Shen, C. Y. şi Herrmann, R. A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop, **5**, nr. 4, dec. 1966, p. 357—362.

O contribuţie la determinarea capacităţii de legare a polifosfaţilor de sodiu $(NaPO_3)_4H_2O$ pentru ionii de calciu şi magneziu. II

Vogel, H., Fette. Seifen. Anstrichmittel, **69**, nr. 1, ian. 1967, p. 21—23.

Sinteza şi unele proprietăţi ale difluofosfatului de potasiu KPO_2F_2. Sinteza difluofosfatului de potasiu, KPO_2F_2, a fost realizată prin topirea cantităţilor stoichiometrice de KPF_6 şi $(KPO_3)_n$, la 400°C, cu agitare intermitentă, timp de circa 40 min. Formarea difluofosfatului de potasiu are loc conform reacţiei:

$$KPF_6 + \frac{2}{n}(KPO_3)_n \rightarrow 3KPO_2F_2$$

Compusul sintetizat are o greutate specifică de 2,442 ± 0,002 g/cm³ (la 21°C); temperatura de topire este de 252—253°C. S-au determinat parametrii reţelei cristaline a noului compus.

Tulcinski, V. B., Riss, I. G. şi Zubov, V. I., J. Neorgan. Him., **11**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 694—2 696.

Relativ la compoziţia « bioxidului de mangan » activ

Liubimov, A. S., Egorov, I. V. şi Krilov, E. I., Neorgan. Materiali, **2**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 175—2 180.

Existenţa cationilor VO_2^+, TiO_2^+, ZrO_2^+

Dehnicke, K. şi Weidlein, J., Angew. Chem., **78**, nr. 23, dec. 1966, p. 1 065.

Obţinerea, proprietăţile şi spectrele de vibraţie ale triazidei de dimetilaluminiu $[(C_2H_5)_2AlN]_3$. Prin reacţia dintre trietilaluminiu şi clorazidă, la 0°C, a fost obţinut un compus necunoscut pînă în prezent, trimerul azidei de dimetilaluminiu, $[(C_2H_5)_2AlN]_3$. Noul compus este un lichid incolor, higroscopic, cu punctul de topire —130°C, care poate fi distilat în vid fără descompunere. Spectrele IR şi Raman ale compusului sintetizat indică existenţa unui inel hexagonal, cu trei atomi de aluminiu şi trei atomi de azot. Se descriu aparatura folosită pentru sinteză şi modul de realizare a acesteia.

Müller, J. şi Dehnicke, K., Z. Anorg. Allg. Chem., **348**, nr. 5—6, dec. 1966, p. 261—272.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Obţinerea pe cale directă a acidului azotic concentrat. Este prezentat un procedeu de obţinere a acidului azotic cu o concentraţie mai mare de 98%, direct din amoniac, fără o prealabilă concentrare a unui acid mai slab. În acest caz nu mai apar probleme de coroziune ridicată ca la procedeul cu acid sulfuric diluat fierbinte sau cel cu soluţia de azotat de magneziu. După noul procedeu (HOKO) amoniacul este convertit la bioxid de azot fie cu aer, fie cu oxigen pur. După ce este lichefiat, bioxidul de azot este convertit într-o autoclavă sub presiune, în prezenţa oxigenului şi a apei, în acid azotic, practic fără apă. Sînt descrise procedeul şi echipamentul instalaţiei.

Hellmer, L., Petrol. Refiner, **45**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 183—188.

Noul procedeu Toyo-Koatsu, în sistem integrat amoniac — uree. Este descris un nou procedeu original de producere a ureei, complet integrat cu fabricarea amoniacului. Această îmbinare a procedeelor de obţinere a amoniacului şi a ureei prezintă deosebite avantaje faţă de procedeele convenţionale, prin reducerea sensibilă a cheltuielilor de investiţie şi de exploatare.

Gaillard, P. şi Renaudin, P., Chim. Ind. (Paris), **97**, nr. 1, ian. 1967, p. 37—40.

Sinteza amoniacului pe bioxid de molibden redus

Ckemball, M. R. H. şi Robert, M. V., Trans. Faraday Soc., **62**, nr. 12, dec. 1966, p. 3 570—3 585.

Asupra preparării sulfoseleniurii de cadmiu cu ajutorul procedeului umed. Roşul de cadmiu este un pigment anorganic substanţial mult utilizat pentru ceramică, sticle, răşini etc. Există diferite variante de materii prime şi procedee folosite pentru obţinerea acestui pigment, ele se pot clasifica în metode umede şi metode uscate. Recent, la prepararea catalizatorului a fost utilizată metoda coprecipitării omogene, în care soluţia binară de reactanţi este supusă în acelaşi moment amestecării şi reacţiei, astfel încît se obţine un coprecipitat omogen în orice parte a soluţiei. În modul acesta, temperatura de colorare a pigmentului, de 450—650°C în cazul aplicării metodei umede obişnuite, este coborîtă la 350°C, fapt care se atribuie formării, prin metoda coprecipitării, a unei soluţii solide foarte omogene. Metoda este eficientă şi pentru realizarea unei soluţii solide anionice de tip A (*X*, *Y*), cu diferiţi anioni pentru *X* şi *Y*. Măsurători de reflecţie spectrală şi de analiză cu raze X au arătat că prin această metodă transformarea coprecipitatului din forma β-Ca (Se, S) în forma α-Cd (Se, S) este accelerată.

Hashimoto, K., Yamaguchi, G. şi Toda, Y., Bull. Chem. Soc., Japan, **39**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 652—2 655.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Încercări semiindustriale de prăjire şi sinterizare a nămolurilor de la electroliza cuprului cu sodă în cuptor vertical. A fost elaborat, la scară semiindustrială, un procedeu de prăjire şi sinterizare a nămolurilor de la electroliza cuprului, care elimină pierderile de seleniu sub formă de bioxid volatil şi care permite atingerea unor randamente ridicate în separarea selectivă a seleniului şi telurului din materialul prăjit. În urma prelucrării în cuptor a două tipuri de nămoluri granulate cu un conţinut de 5,8 şi 8% Se şi, corespunzător, de 0,5 şi 0,9% Te, la 550°C şi la o presiune de 180—220 mm H_2O, s-a obţinut o oxidare a seleniului de 98—100% şi a telurului de 90—95%, ceea ce asigură posibilitatea extragerii aproape totale a celor două metale din granule.

Buketov, E. A., Galimova, S. A., Kirr, L. D., Kliaceva, Z. S., Malişev, V. P., Poprukailo, N. N., Mezenţev, A. S., Cemezov, N. S. şi Şkodin, V. G., Ţvetn. Metalli, **39**, nr. 12, dec. 1966, p. 50—52.

Reglarea automată a *p*H-ului la precipitarea primului concentrat de indiu. În procesul de leşiere a oxizilor Waelz (obţinuţi în procesul de prăjire în cuptoare rotative a subproduselor din uzinele de plumb şi zinc), în afară de zinc şi cadmiu, în soluţie trece şi indiul, care este apoi precipitat prin neutralizare cu oxizi Waelz puri, pînă la o valoare a *p*H-ului de 4,8—5,0. În vederea automatizării procesului de precipitare a indiului a fost elaborat un procedeu de control automat, format dintr-un *p*H-metru conectat cu dispozitivul de alimentare cu oxizi. Se dau schemele instalaţiei.

Kanukov, E. H. şi Rodina, L. A., Ţvetn. Metalli, **39**, nr. 12, dec. 1966, p. 72—73.

Obținerea buretelui de zirconiu, titan și hafniu. Buretele de zirconiu se poate obține prin procedeul Van Arkel, prin descompunerea iodurii de zirconiu la 1 300—1 400°C, care reprezintă singura cale industrială; încercările de a se trece la producție de zirconiu prin reducerea directă a concentratelor și prin electroliză nu au aplicații industriale. Buretele de titan se obține industrial în cea mai mare măsură din tetraclorură de titan, prin reducere cu magneziu.

Aubert, M. J., J. Four Electr., nr. 10, dec. 1966, p. 293—294.

SUBSTANȚE PURE—SEMICONDUCTOARE

Obținerea zincului electrolitic de înaltă puritate. La scară de laborator și apoi industrială a fost pus la punct procedeul de obținere a zincului de înaltă puritate din soluții de electroliză acide, în care s-au introdus anumite adaosuri ($BaCO_3$, 2 kg/t Zn și $SrCO_3$, 2 kg/t Zn). Atît carbonatul de bariu, cît și cel de stronțiu au eficacitate ridicată în procesul de purificare a zincului prin electroliză (în cazul $SrCO_3$ eficacitatea fiind însă mai ridicată), datorită formării de cristale izomorfe cu plumbul. Efectuînd electroliza la temperaturi cuprinse între 28 și 32°C și la o densitate de curent catodică de 380—400 A/m², s-a obținut un produs cu un conținut de 99,999% Zn.

Szyniec, Z., Rudy Metale Niezelazne, **11**, nr. 12, dec. 1966, p. 631—633.

Influența urmelor de impurități la obținerea carburii de siliciu de înaltă puritate. Monocristale de carbură de siliciu de înaltă puritate, necesare pentru producerea tranzistoarelor, s-au preparat prin tehnica sublimării în vid, în spațiu închis. Urmele existente de impurități acceptoare au fost reduse prin degazarea, la temperaturi ridicate (circa 2 000°C), a șarjei înainte de sublimare. Cristalele obținute de carbură de siliciu erau de tip *n*, în specimenele cele mai pure avînd o mobilitate electronică de circa 500 cm²/V.s., la temperatura camerei, și atingînd o valoare maximă de circa 1 750 cm²/V. s la 92°K.

Barrett, D. L., J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 1 215—1 218.

Obținerea, structura și proprietățile fotoelectrice ale peliculelor monocristaline de CdS, CdS — Cd Se și CdSe. Pe baza peliculelor monocristaline de CdS-CdSe și a peliculelor triple de CdS-CdSe obținute la temperaturi cuprinse între 270 și 450°C s-au realizat pelicule fotosensibile cu un grad de fotosensibilitate de circa 3—5 ori mai ridicat decît cel al peliculelor de CdS și CdSe descrise în literatura de specialitate. Prin tratamentul termic al peliculelor de CdS cu material activat de compoziția ($Cd_xSe_yO_z$): Cu, Cl s-au obținut pelicule fotosensibile cu un grad scăzut de inerție, de compoziție variabilă, corespunzător formulei (CdS_xCdSe_{1-x}): Cu, Cl. Noile materiale pot avea aplicații imediate în tehnica semiconductoarelor.

Kalinkin, I. O., Sergheeva, L. A. și Alexovski, V. B., Neorgan. Materiali, **2**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 110—2 115.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Mărirea randamentului în acid fosforic prin folosirea unui reactor circular, singular. Se descrie procedeul Dorr-Oliver, recent industrializat, de obținere a acidului fosforic pe cale umedă într-un reactor singular circular, în interiorul căruia este construită, din materiale ceramice, o manta cilindrică concentrică cu un diametru de trei ori mai mic decît cel al reactorului propriu-zis. În spațiul inelar dintre cele două mantale are loc atacul fosforitelor cu acid sulfuric. Acidul fosforic rezultat în această zonă, împreună cu întreaga masă de reacție, pătrunde în interiorul mantalei ceramice pe la partea opusă celei în care are loc alimentarea spațiului inelar cu reactanți. Această instalație permite realizarea unui randament de extracție de 97,5% P_2O_5, față de maximum 96,5% atins în instalațiile cu mai multe reactoare, cu o investiție specifică și un consum de energie mai mic.

Sheldrick, M., Chem. Eng., **73**, nr. 26, dec. 1966, p. 82—84.

Cristalizarea gipsului în procedeul de obținere a acidului fosforic pe cale umedă. În procesul de fabricație a acidului fosforic prin atacul fosforitelor cu acid sulfuric, obținerea unor randamente cît mai bune este determinată de capacitatea de filtrare și de posibilitățile de spălare a gipsului rezultat ca produs secundar. Se analizează influența concentrației acidului sulfuric și a unor impurități naturale, ca Fe_2O_3, Al_2O_3, H_2SiF_6, asupra formei și mărimii cristalelor de sulfat de calciu hemihidrat și dihidrat, ajungîndu-se la concluzia că randamentele optime de fabricație se pot stabili pentru fiecare materie primă în parte, în funcție de compoziția acesteia.

Gilbert, R. L., Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **5**, nr. 4, oct. 1966, p. 388—391.

Apa amoniacală pentru folosirea directă ca îngrășământ

Whittington, J., Agr. Chem., **21**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 14—16.

CHIMIE ORGANICĂ

Telomerizarea ionică a compușilor dienici conjugați. I. Telomerizarea cationică a butadienei cu clorhidrații ei la temperaturi scăzute. A fost studiată telomerizarea butadienei cu clorhidrații ei (1-clorbutena-2 și 3-clorbutena-1) la temperaturi scăzute și în prezență de catalizatori cationici. S-a urmărit în special comparația activității diferiților catalizatori cationici asupra telomerizării butadienei și influența raportului inițial clorbutenă/butadienă asupra gradului de conversie a reacției și asupra masei moleculare medii a telomerilor rezultați. Se discută structura telomerilor, precum și mecanismul reacției.

Asahara, T. și Kise, H., Bul. Chem. Soc. Japan., **39**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 739—2 744.

Telomerizarea etilenei cu trimetilborat. A fost studiată telomerizarea etilenei cu trimetilborat, folosind peroxid de di-*terț*-butil drept inițiator. Ca rezultat al reacției rezultă esteri superiori ai acidului boric care, prin metanoliză, au fost transformați în alcooli superiori și trimetilborat. Produsul, eliberat de metanol și trimetilborat, a fost apoi studiat. Au fost urmărite influențele presiunii parțiale a etilenei, temperaturii și cantității de inițiator asupra randamentului și masei moleculare a acestui produs. În privința compoziției s-a constatat că el conține și hidrocarburi și eteri, iar dintre alcooli, procentul cel mai mare îl reprezintă alcoolii secundari; acest procent variază invers cu masa moleculară a produsului.

House, W. T., Sumerford, S. D., Neal, A. H. și Porter, W. J., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop, **5**, nr. 4, dec. 1966, p. 330—334.

Separarea xilenilor izomeri prin formare de clatrați. A fost studiată separarea xilenilor izomeri prin formare de clatrați în fază de vapori, folosind ca adsorbant fix un complex Werner solid. Rolul amestecării a fost cercetat pe amestecuri de suspensii în apă și în dizolvanți organici a complexului Werner și xileni. Formarea clatraților dintre complecșii Werner folosiți ca faze solide — fixe și mobile — cu xileni izomeri a fost urmărită în funcție de timp. Rezultate bune au fost obținute adăugînd complecși de γ-picolină în amestecurile de xileni izomeri conținînd cantități mici de *p*-xilen.

Menyhárt, J., Domsa, K. și Siklós, P., Magy. Kém. Lapja, **22**, nr. 1, ian. 1967, p. 18—21.

Ciclizarea termică a unei vinilalene la ciclobutenă. Piroliza la 350—400°C în tub de pyrex a 2-metil-1,3,4-pentatrienei în soluție pentanică duce la formarea de 1-metil-3-metilenciclobutenă printr-o reacție de echilibru. Prezența dublei legături semiciclice stabilizează ciclul ciclobutenic, deschiderea de ciclu neavînd loc sub 350°C. Nu au loc reacții secundare.

Gil-Av, E. și Herling, J., Tetrahedron Letters, nr. 1, ian. 1967, p. 1—4.

Carboranii. Optimizarea procedeului de obținere a 1,2-bis (acetoximetil) carboranului. S-au pus la punct parametrii optimi pentru obținerea 1,2-bis (acetoximetil)-carboranului din bis(acetonitril)decaboran și diacetat de butindiol, și anume raportul dintre reactanți, modul și ordinea

introducerii reactanţilor în reactor, durata şi temperatura de reacţie, proporţia de dizolvanţi. În urma studierii influenţei pe care o are asupra randamentului variaţia fiecărui parametru în parte s-a ajuns la concluzia că randamentul optim atins, de 88%, se realizează folosind cei doi reactanţi în proporţii echimoleculare, menţinînd temperatura de reacţie la 88°C, durata reacţiei fiind de 5 ore.

Fein, M. M., Paustian, J. E., şi Wash, M. S., Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 5, nr. 4, oct. 1966, p. 380–382.

Chimia boranilor. V. Reacţia dintre triclorura de bor şi hidrura de sodiu şi aluminiu. Se descrie metoda de preparare a diboranului pur prin reducerea în două trepte a dietiltriclorurii de bor cu hidrură de sodiu şi aluminiu în mediu de hidrocarbură. Diboranul se obţine cu un randament de 95% atunci cînd se lucrează în mediu de benzen la 60°C, iar reactanţii $NaAlH_4/BCl_3.(C_2H_5)_2O$ sînt în raport molar de 1:1,33. Dacă această valoare ajunge la 1:1, se formează un produs intermediar stabil, cu formula $AlCl_2.BH_4(C_2H_5)_2O$, solubil în hidrocarbură.

Hanslík, T., Plesek, J. şi Heřmánek, S., Collection Czech. Chem. Commun. **31**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 4 215–4 219.

Reacţiile toluenului cu alcoolul alilic şi cu clorura de alil. Au fost cercetate reacţiile de condensare a toluenului cu alcool alilic şi cu clorura de alil în prezenţa tetraclorurii de titan, cînd rezultă 1-tolil-2-clorpropani, cu randamente pînă la 66,2%. Prin dehidroclorurarea 1-tolil-2-clorpropanilor se pot obţine propeniltolueni, cu randamente pînă la 92%. Condiţiile optime de reacţie sînt: temperatura 0°C, raportul molar toluen: alcool alilic: tetraclorură de titan de 4:1:1, durata reacţiei, o oră.

Şuikin, N. I., Pozdneak, N. A. şi Dobrînina, T. P., Neftehimia, **6**, nr. 6, noiemb.-dec. 1966, p. 838–841.

Procesele fotochimice primare în moleculele aromatice. Fotochimia comparativă a compuşilor carbonilici aromatici. Se corelează randamentul cuantic al fotoreducerii compuşilor carbonilici aromatici cu stările singlet şi triplet de cea mai joasă energie a acestor molecule, determinate pe cale spectrală. Reactivitatea este interpretată în funcţie de distribuţia densităţii de electroni în stările excitate.
Au fost studiaţi derivaţi ai benzaldehidei, benzofenonei, acetofenonei, precum şi derivaţi carbonilici ai naftalinei şi antracenului.

Porter, G. şi Suppan, P., Trans. Faraday Soc., **62**, nr. 12, dec. 1966, p. 3 375–3 383.

Reacţiile nitrililor. I. Sinteza propionitrilului din acetilenă şi acid cianhidric. Între 770 şi 975°C, acetilena reacţionează cu acidul cianhidric în raport molar 1:4–1:15 cu conversii care variază de la 17 la 90% pentru acetilenă şi 2–4% pentru acid cianhidric. Randamentele faţă de acetilenă sînt 2–31% propionitril, 4–20% acrilonitril, 1–7% acetonitril, 1–2% metan, 0–24% etilenă, 1–29% benzen şi 11–78% răşini. Se mai formează dician. Specificitatea reacţiei pentru propionitril creşte pe măsura ridicării temperaturii. Pirolizat la aceleaşi temperaturi, acrilonitrilul dă randamente mici (3–12%) în propionitril.

Krebaum, L. J., J. Org. Chem. **31**, nr. 12, dec. 1966, p. 4 103–4 105.

O nouă sinteză a 2,8-dimetil-2-etil-1,2,3,4-tetrahidrofenantrenului, produsul de hidrogenare a unor diterpenoizi. Prepararea 2,8-dimetil-2-etil-1,2,3,4-tetrahidrofenantrenului comportă mai multe faze, şi anume: acidul 3-metil-3-metoxicarbonilvaleric se încălzeşte la 40–45°C timp de două ore cu clorură de tionil, obţinîndu-se astfel clorura de 3-metil-3-metoxicarbonilvaleril, care prin reacţia cu bromura de 5-metil-1-naftilmagneziu şi hidroliză alcalină trece în acid 2-metil-2-etil-3(5-metil-1-naftoil)-propionic. Prin reducerea acestui acid cetonic, rezultă un acid carboxilic care se ciclizează cu ajutorul acidului fluorhidric anhidru; se obţine o cetonă care apoi la rîndul ei este redusă la 2,8-dimetil-2-etil-1,2,3,4-tetrahidrofenantren. Se compară caracteristicile acestui produs cu ale hidrocarburilor obţinute prin dehidrogenarea acidului pimaric.

Kuthan, J., Kozlik, A. şi Petru, F., Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 4 425–4 431.

Metodă îmbunătăţită pentru prepararea acidului *p*-aminofenilacetic

Zupancik, B. G. şi Tripin, J., J. Prakt. Chem., (4) **33**, nr. 5–6, noiemb. 1966, p. 307–308.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Fabricarea melaminei direct din uree după noul procedeu OSW. Noua sinteză a melaminei direct din uree decurge în două etape; în prima etapă ureea este convertită într-un amestec gazos de acid izocianic şi amoniac, care apoi în a doua etapă, este transformat în melamină, bioxid de carbon şi amoniac. Procesul are loc la presiune atmosferică şi la temperatura de 350°C. Melamina solidă se obţine prin răcirea bruscă a gazelor de reacţie. Randamentul de obţinere a melaminei din uree este de 85–90%. Procesul are loc în pat fluidizat format dintr-un solid inert. Avantajele noului procedeu faţă de cele existente sînt: se lucrează la presiunea atmosferică, lipsa coroziunii, obţinerea directă a melaminei pure, fără recristalizare, utilizarea unui catalizator ieftin.

Schmidt, A., Petrol. Refiner, **45**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 146–150.

Noul procedeu de producere a tricloretilenei. Hidrocarburile clorurate C_1–C_2 sînt din ce în ce mai utilizate ca dizolvanţi industriali sau ca intermediari chimici. Majoritatea reacţiilor care duc la obţinerea acestor produse nu sînt specifice, şi controlul proceselor este anevoios de realizat.
Este descris un nou procedeu care oferă avantaje economice faţă de reacţiile obişnuite de piroliză şi hidroliză. În acest procedeu se utilizează metanolul la îndepărtarea acidului clorhidric din tetracloretan pe un catalizator de alumină, pentru formarea tricloretilenei. Condiţiile procesului pot fi modificate, utilizîndu-se dimetileterul sau etanolul în locul metanolului. Sînt prezentate condiţiile de lucru pe baza cărora se poate face comparaţie cu procedeele existente.

Andrussow, L. şi Edler, E., Chem. Process Eng., **48**, nr. 1, ian. 1967, p. 41–42.

Separarea *o*- şi *p*-clornitrobenzenilor prin extracţie cu dizolvanţi. Se determină echilibrul de fază pentru *o*- şi *p*-clornitrobenzen în sisteme conţinînd metanol (anhidru şi cu 10% apă) şi *n*-heptan. Cei doi izomeri au solubilităţi suficient de diferite în dizolvanţi polari şi nepolari pentru a putea fi separaţi prin extracţie. Factorul de separare este însă mic şi nu permite realizarea economică a separării, fiind necesar un număr mare de trepte de contactare. Încărcarea dizolvantului este redusă, izomerul mai abundent fiind mai puţin solubil. Se indică posibilitatea folosirii licuaţiei pentru separare.

Hanson, C. şi Patel, A. N., J. Appl. Chem., **16**, nr. 12, dec. 1966, p. 341–344.

Fabricarea fenolului

Banciu, A., Chem. Process Eng., **48**, nr. 1, ian. 1967, p. 31–35.

PETROCHIMIE

Dehidrogenarea parafinelor în prezenţa iodului. Utilizarea iodului la dehidrogenarea hidrocarburilor saturate este un procedeu modern care poate găsi o largă utilizare industrială în viitorul deceniu. El pare să ofere avantaje economice substanţiale la fabricarea 1,3-diolefinelor: butadiena şi izoprenul.
Sînt prezentate comparativ procedeele actuale de obţinere a acestor diolefine şi procedeul nou cu iod.

King, R., Petrol. Refiner, **45**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 189–194.

Despre formarea de produse secundare la sinteza industrială a alchilbenzenilor liniari. Pentru fabricarea alchilbenzenilor liniari necesari obţinerii detergenţilor biodegradabili se foloseşte, de obicei, ca materie primă, *n*-parafina, care poate fi izolată din fracţiunea de lampant a ţiţeiului, cu ajutorul procedeului cu site moleculare. La clorurarea *n*-parafinei rezultă însă ca produse secundare dicloralcani, care, la rîndul lor, pot forma cantităţi variabile de dialchiltetraline şi dialchilindani. Aceştia nu pot fi separaţi de alchilbenzeni, avînd punctele de fierbere apropiate; determinarea lor se poate face prin spectroscopie în IR sau prin

cromatografie de gaze. Formarea acestor produse se atribuie unei micşorări a restului alchil din alchilbenzen cu 1—2 atomi de carbon.

Wulf, H. D., Böhm-Gossl, T. şi Rohrschneider, L., Fette. Seifen. Anstrichmittel, **69**, nr. 1, ian. 1967, p. 32—42.

Sinteza unui dezemulsionant pe bază de polialchilbenzeni. A fost realizată sinteza unor dezemulsionanţi din polialchilbenzeni sub formă de săruri de calciu ale unor acizi sulfonici. Condiţiile optime de sulfonare a polialchilbenzenilor cu oleum s-au realizat la temperatura de 40°C, cu un raport materie primă: oleum de 1 : 2 şi o durată de agitare de 1,5 ore. Prin utilizarea SO_3, temperatura de sulfonare a fost aceeaşi, introducîndu-se 0,006 m^3 SO_3/min pînă la sulfonare completă. Randamentul în săruri de acid sulfonic a fost de 95—98%, în cazul sulfonării cu oleum şi de 93—95% la sulfonarea cu SO_3. Dezemulsionaţii obţinuţi au avut o bună eficienţă ca substanţe tensioactive şi pentru dezemulsionarea ţiţeiurilor.

Aşimov, M. A., Rafiev, M. M., Kanzaveli, S. E., Buh, Iu. D., Sulmanova, H. M. şi Mursalova, M. A., Azerb. Neft. Hoz., **45**, nr. 12, dec. 1966, p. 38—40.

Condensarea alchilfenolului cu formaldehida într-o instalaţie continuă. Pe baza unor încercări s-a stabilit că procesul de condensare a alchilfenolului cu aldehida formică poate fi efectuat într-o instalaţie cu funcţionare continuă. Prin saponificarea produsului de condensare se obţine aditivul pentru uleiuri BFK (sarea de bariu a produsului condensat) de calitate corespunzătoare. Condensarea în instalaţia continuă decurge normal, asigurînd un contact mai bun între produsele care intră în reacţie şi o utilizare mai completă a acestora din urmă în comparaţie cu procesul efectuat în instalaţie discontinuă.

Kuliev, A. M., Orudjeva, I. M. şi Agadjanov, H. S., Azerb. Neft. Hoz., **45**, nr. 12, dec. 1966, p. 34—35.

Compoziţia produselor de cracare a unui amestec de hexeni. A fost cercetată influenţa duratei convenţionale de contact asupra gradului de cracare şi compoziţiei produselor de reacţie rezultate din cracarea unui amestec de hexeni. S-a constatat că metilpentenii supuşi cracării termice reacţionează mai puţin activ decît *n*-hexenii. Se discută mecanismul reacţiei de cracare a hexenilor.

Grigorovici, B. A., Luţenko, S. V., Pankov, A. G. şi Hripin, E. G., Neftehimiia, **6**, nr. 6, noiemb.-dec. 1966, p. 842—847.

Procedee de polimerizare a etilenei la presiuni înalte

Lyle, F. A., Chem. Eng., **73**, nr. 26, dec. 1966, p. 113—120.

Tendinţe de perspectivă în valorificarea materiilor prime petrochimice. Datorită creşterii producţiei petrochimice într-un ritm mai rapid decît a cererii de combustie şi modificărilor tehnice în rafinării, apar o serie de tendinţe noi atît în S.U.A. cît şi în Europa. Dacă pentru etilenă în S.U.A. sursa principală va rămîne etanul, iar în Europa benzina grea, pentru aceasta din urmă materie primă deficitară pentru amoniac, etilenă etc. se vor dezvolta hidrocracările, a căror problemă principală o constituie costul ridicat al hidrogenului. Se arată principalele tendinţe economice pentru etilenă, propilenă, *n*-butene şi benzen.

Sherwood, P. W., Erdöl Kohle, **19**, nr. 12, dec. 1966, p. 899—903.

CHIMIE MACROMOLECULARĂ

Mecanismul polimerizării stereospecifice a propilenei cu catalizatori de triclorură de titan-alchili de aluminiu. Se prezintă efectul tipului de alchil de aluminiu şi a concentraţiei sale asupra randamentului şi tacticităţii polipropilenei obţinute în prezenţa sistemului catalitic α/γ-$TiCl_3$ alchil de aluminiu în heptan, la 40°C. Din datele privind influenţa sistemului catalitic, a dizolvantului (toluen, heptan, *o*-diclorbenzen, clorbenzen) şi a concentraţiei de $TiCl_3$ asupra vitezei de reacţie şi din dependenţa ei de concentraţia propilenei se trag concluzii asupra mecanismului. Halogenurile de dialchilaluminiu sînt chemisorbite pe suprafaţa triclorurii de titan, în timp ce trialchilaluminiul reacţionează cu suprafaţa. Cu clorură de dietilaluminiu nu au loc reacţii de terminare, polimerii fiind « vii ».

Ingberman, A. K., Levine, I. J. şi Turbett, R. J., J. Polymer Sci. A—1, nr. 11, noiemb. 1966, p. 2 781—2 799.

Polimerizarea electrochimică a 4-vinilpiridinei în amoniac lichid. 4-Vinilpiridina polimerizează în soluţie de amoniac lichid într-o celulă electrolitică la —78°C, la 50 V şi 1.10^{-3}—10 mA/cm^2, cu conversii pînă la 95%. Polimerizarea are loc exclusiv la catod, cu formare de polimer solid poros, colorat, cu masa moleculară medie de 60 000, conţinînd fracţiuni şi peste 100 000. Insolubilul, corespunzînd reticulării, este foarte redus (sub 1%). Polimerii au structură identică cu cei obţinuţi prin iniţiere chimică, iar mecanismul de polimerizare implică reducerea monomerului prin transfer direct de electron la catod, urmată de propagare anionică.

Laurin, D. şi Parravano, G., J. Polymer Sci. B, **4**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 797—801.

Efectul de inhibitor al 1-clorbutadienei-(1,3) la copolimerizarea cloroprenului cu bioxidul de sulf. S-a studiat efectul diverselor impurităţi din cloropren asupra copolimerizării acestuia cu bioxidul de sulf în prezenţa hidroperoxidului de cumen, la temperaturi scăzute (sub —78°C). S-a constatat că apa, acetaldehida, metilvinilcetona şi 1,3-diclorbutena-(2) au o influenţă minimă atît asupra timpului, cît şi asupra randamentului de polimerizare. În schimb, 1-clorbutadiena-(1,3) face inactiv bioxidul de sulf în această reacţie de copolimerizare.

Hrabák, F. şi Brodský, J., Collection Czech. Chem. Commun., **31**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 4 443—4 444.

Influenţa dizolvantului asupra parametrilor de copolimerizare ai sistemului metacrilat de metil-acid acrilic

Kerber, R. şi Glamann, H., Makromol. Chem., **100**, 1967, p. 290—294.

Mecanismul formării produselor volatile în timpul pirolizei polistirenului. În problema reacţiilor care au loc la degradarea termică a polistirenului nu se cunoaşte natura precisă a proceselor care duc la scăderea iniţială rapidă a masei moleculare şi dezvoltarea substanţelor volatile.
Se demonstrează printr-o teorie simplă că produsele volatile rezultate în timpul pirolizei polistirenului se formează în întregime din iniţierea descompunerii la extremitatea catenei, şi nu din iniţierea la întîmplare. Procesul de descompunere este o reacţie de ordinul întîi. Se discută mecanismul de reacţie care concordă cu aceste observaţii.

Cameron, G. C., Makromol. Chem., **100**, 1967, p. 255—261.

O nouă clasă de polimeri heterociclici: polihidantoinele

Sallé, R. H., Sillion, B. J. şi Gaudemaris, G. P., J. Polymer Sci., A—1, **4**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 2 903—2 906.

MATERIALE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE

Structura şi proprietăţile polimerilor termostabili ai etilenei. Procedeul Phillips modificat permite obţinerea unui polimer etilenic liniar de o înaltă stabilitate termică. Noul polimer diferă de polimerii actuali atît prin structură, cît şi prin proprietăţi.
Rezistenţa sa la formarea legăturilor laterale sau la reducerea indicelui său de topire, atunci cînd este produs la temperaturi ridicate, cuprinse între 200 şi 300°C, constituie avantajul principal al acestui nou polimer.
Pentru polimerii etilenici comerciali, de tip Marlex, se înregistrează o reducere a indicelui de topire cu 20—50%.
Efectul de degradare cu antioxidanţi, chiar în proporţii ridicate, este neînsemnat.

Pritchard, J., Hogan, J. şi Kallenbach, L., Chim. Ind. (Paris), **96**, nr. 6, dec. 1966, p. 1 631—1 634.

Proprietăţile elastice ale PVC rigide. Au fost studiate proprietăţile elastice ale PVC şi amestecurilor de PVC, utilizînd procesul de extrudere şi studiindu-se variaţia proprietăţilor elastice cu dimensiunea duzelor şi a parametrilor de extrudere. Acest studiu este util în determinarea geometriei duzelor şi a condiţiilor de extrudere, necesare fabricării unui polimer PVC rigid, cu anumite caracteristici elastice.

Paradis, R., Chem. Eng. Progress, **62**, nr. 12, dec. 1966, p. 68—73.

Oxidarea sistemelor-model de nylon. N-alchilamidele $R-CONHR'R''$ (R,R'' = alchil; R' = H sau alchil) sînt supuse oxidării fotochimice. Reacţia este puternic influenţată de sensibilizatori, de exemplu antrachinon-2-sulfonat de sodiu, viteza crescînd la mărirea concentraţiei de sensibilizator pînă la atingerea absorbţiei complete de lumină, cînd devine independentă de concentraţie. Între 200 şi 600 mm Hg, viteza de oxidare este independentă de presiunea oxigenului. Efectul temperaturii este puţin marcat de activare, fiind de 1,6—4 kcal/mol. Se propune un mecanism pentru formarea H_2O_2, amidelor acilate, formilate şi nesubstituite care apar în produsele de reacţie.

Burnett, G. M. şi Riches, K. M., J. Chem. Soc., B, nr. 12, dec. 1966, p. 1 229—1 234.

Prezentul şi viitorul răşinilor fenolice. În ultimii ani, industria răşinilor fenolice a atins un important grad de dezvoltare, produsele obţinute devenind din ce în ce mai competitive pe piaţa mondială, datorită unei tehnologii îmbunătăţite.
Sînt prezentate structura şi metodele industriale de obţinere, tipurile compuşilor fenolici, precum şi utilizările variate ale răşinilor fenolice, în ordinea importanţei lor: răşini de mulaje pentru izolare termică, adezivi, straturi protectoare etc.

Sherwood, P., Génie Chim., **97**, nr. 1, ian. 1967, p. 70—78.

Termografia polimerilor

Teitelbaum, V. I. şi Anoşina, N. P., Usp. Him., **39**, nr. 1, ian. 1967, p. 142—166.

ELASTOMERI

Cercetarea eficienţei inhibitorilor la oxidarea butilcauciucului. În urma unor încercări s-a constatat că cei mai eficienţi inhibitori pentru oxidarea butilcauciucului sînt esterii aromatici ai acidului pirocatechinfosforos. În prezenţa unor astfel de esteri, viscozitatea caracteristică a butilcauciucului în procesul de oxidare se reduce într-o măsură apreciabil mai mică decît în prezenţa fenil-β-naftilaminei. Esterii menţionaţi nu au influenţă asupra vulcanizării cu sulf şi cauciuc brut a butilcauciucului.

Levin, P. I. şi Ruban, L. V., Kauciuk i Rezina, **26**, nr. 1, ian. 1967, p. 23—24.

Vulcanizarea elastomerilor cu săruri ale acidului metacrilic. Prin încălzirea cauciucului butadienstirenic SKMS-30 cu săruri ale acidului metacrilic, s-a constatat că se produce un proces de structurare, a cărui intensitate este în funcţie de cantitatea de sare. Prin utilizarea sărurilor menţionate, combinate cu peroxid de dicumil, gradul de structurare a elastomerilor a fost mai ridicat decît prin folosirea numai a peroxidului. Cea mai mare eficienţă dintre sărurile studiate a avut-o metacrilatul de magneziu, iar cea mai slabă — cel de sodiu. Prin acţiunea combinată a sărurilor şi a oxizilor metalici creşte într-o măsură însemnată rezistenţa vulcanizatelor.

Donţov, A. A., Mihlin, V. E. şi Dogadkin, B. A., Kauciuk i Rezina, **26**, nr. 1, ian. 1967, p. 20—22.

Copolimerizări butadienă-esteri vinilici

Bender, H. S., J. Polymer Sci., B, **4**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 895—898.

LACURI ŞI VOPSELE

Micronizarea pigmenţilor şi influenţa acestora asupra proprietăţilor unor lacuri. S-a cercetat influenţa micronizării pigmenţilor roşii şi galbeni de fier (Fe_2O_3 şi FeOOH) şi a bioxidului de titan (TiO_2 rutil) asupra ameliorării caracteristicilor pigmenţilor şi a peliculelor de lacuri produse pe baza acestora. S-a arătat că micronizarea duce la micşorarea considerabilă a dimensiunilor particulelor, mărind mult fracţia fină, şi apropie forma particulelor de cea sferică. În consecinţă, la pigmenţii studiaţi s-a constatat o micşorare considerabilă a indicelui de ulei, o creştere a puterii de acoperire şi a luciului.

Dubik, K., Przem. Chem., **45**, nr. 12, dec. 1966, p. 665—668.

Pigmenţi anorganici prin formarea unor faze mixte de izo-, homeo- şi heterotip. La pigmenţi anorganici de compoziţie unitară care au aceeaşi structură, culoarea depinde de dimensiunile, forma şi repartiţia particulelor; la cei cu structuri diferite, culoarea depinde — datorită constantelor de dispersie şi de absorbţie — de aşezarea cationilor în sistemul periodic şi de simetria şi tăria cîmpului ligand înconjurător. Sînt descrişi cei mai importanţi pigmenţi micşti cu structură de calcogenură, adecvaţi pentru formarea unei faze mixte (calcogenuri de formulă AX; calcogenuri de formulă $A'A''X_4$ cu reţea spinelică; oxizi cu structura de corindon, respectiv de ilmenit, cu formula A_2O_3, respectiv $A'A''O_3$; oxizi cu structură de perowskit cu formula $A'A''O_3$; oxizi cu formula AO_2 sau $A'A''O_4$ cu structură de silice, metil şi fluorit) şi se discută compoziţia fazelor mixte de diferite tipuri adecvate ca pigmenţi anorganici. Sînt prezentaţi doi pigmenţi (brunul natural şi negrul natural) cu structura de tip hematit la care « gazda » este Fe_2O_3. La fazele mixte heterotip Bi_2O_3 se poate observa deplasarea culorii vizuale date de un singur cation la modificarea tăriei şi simetriei cîmpului liganzilor (deplasarea nivelurilor de energie).

Hund, F., Farbe Lack, **73**, nr. 2, febr. 1967, p. 111—120.

COLORANŢI

Studii privind echilibrul vopsirii fibrelor poliesterice cu coloranţi de dispersie în prezenţa acceleratorilor. S-a studiat efectul de acceleratori a patru compuşi chimic puri: *o*-fenilfenolul, bifenilul, fenilsalicilatul şi acidul benzoic asupra adsorbţiei izoterme a coloranţilor dispersi de către fibrele poliesterice. De asemenea s-au stabilit natura şi valoarea acestui efect asupra solubilităţii în apă a acceleratorilor, distribuţia acestora între fibră şi apă, precum şi efectul de solubilizare asupra colorantului.
Cercetările s-au efectuat cu fibre de polietilentereftalat folosind colorantul Albastru 9 (1-amino-4-metoxifenilaminoantrachinona) şi Roşul 15 (1-amino-4-hidroxiantrachinona).

Balmforth, B., Borders, A. C., Bullington, W. J., Guion, H. T. şi Roberts, S. T., J. Soc. Dyers Colourists, **82**, nr. 11, noiemb. 1966, p. 405—409.

Principii de cuplare a coloranţilor organici
Dähne, S. şi Leupold, D., Angew. Chem., **78**, nr. 33, dec. 1966, p. 1 029—1 038.

MEDICAMENTE

Sinteza de citostatice potenţiale. IV. Complecşi cu uree ai brombutileterilor alifatici. Prin recristalizarea din metanol fierbinte conţinînd uree a unor brombutileteri se obţin: 4,4′-dibromdibutileter. 10 uree, 4,4′-dibromtributildieter. 12uree, 4,4′-dibromtetrabutil-dieter. 14uree şi 4,4′-dibrompentabutiltetraeter. 18uree, cu randament de circa 50%.
Substanţele constituie citostatice potenţiale.

Sieber, G., J. Prakt. Chem., (4), **33**, nr. 5—6, noiemb. 1966, p. 254—255.

Sinteza şi stereochimia 1,4-triazepinelor substituite şi înrudite cu penicilinele

Leonard, N. J. şi Ning, R. Y., J. Org. Chem., **31**, nr. 12, dec. 1966, p. 3 928—3 934.

Sinteza 12a-dezoxi-5a,6-anhidrotetraciclinei. Prima sinteză totală a tetraciclinei naturale

Gurevich, A. I., Karapetyan, M. G., Kolosov, M. N. Korobko, V. G., Onoprienko, V. V., Popravko, S. A. şi Shemyakin, M. M., Tetrahedron Letters, nr. 2, ian. 1967, p. 131—134.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Noi fungicide ditiocarbamatice pentru combaterea bolilor plantelor în perioada de vegetaţie. Pe baza unor încercări s-a stabilit că preparatele Policarbacin, Marcin şi Cupracin-1 au o eficacitate ridicată în combaterea unor boli ale merilor, ale viţei de vie şi ale cartofului. Primul

din aceste produse este analog cu piramul, avînd ca substanţă activă compusul complex etilen-bis-polisulfura de tiuram cu Zineb. Al doilea produs este un amestec de săruri de zinc şi mangan ale acidului etilen-bis-ditiocarbamic, în care raportul Zn: Mn este 7: 1. Preparatul cupracin-1 conţine un amestec de săruri de cupru şi zinc ale acidului etilen-bis-ditiocarbamic menţionat, raportul Zn: Cu fiind 9: 1.

Golîşin, N. M., Zaikin, B. A., Ukraineţ, N. S., Fedoseenko, L. G., Dîmşakova, G. M. şi Volodkovici, S. D., Him. Selskom Hoz., 4, nr. 12, dec. 1966, p. 17–21.

Activitatea ca ierbicid a unor acizi aril-, alchil- şi arilalchilarsenici. În urma studierii activităţii ca ierbicid a unor acizi arsenici s-a stabilit că acizii fenil- şi în special difenilarsenic sînt mai toxici pentru plantele dicotiledonate, iar acidul dimetilarsenic, pentru monocotiledonate; acidul fenilmetilarsenic este toxic în măsură egală atît pentru unele cît şi pentru celelalte.
Acidul difenilarsenic poate prezenta interes pentru utilizare ca ierbicid cu acţiune selectivă, iar acidul fenilarsenic ca ierbicid cu acţiune integrală.

Babin, V. V., Isakova, L. I., Levskaia, G. S., Ugriumov. E. P. şi Sireaeva, A. N., Him. Selskom. Hoz., 4, nr. 12, dec. 1966, p. 43–45.

Concentraţiile utilizate la combaterea insectelor care atacă bumbacul. În urma infecţiei cu păianjenul roşu care a invadat culturile de bumbac din Pakistan, s-a studiat eficacitatea unor produse concentrate noi, şi anume bidrin şi anthia.
S-a stabilit că 8 onces/acru substanţă activă din fiecare produs distrug păianjenul roşu în proporţie de 98,8–100%. Tratamentul poate fi aplicat prin pulverizare aeriană.

Farid Mddin Ahmad şi Shafi, M. M., World Corps 18, nr. 4, dec. 1966, p. 60–63.

Permeabilitatea materialelor îmbrăcăminţilor de protecţie pentru insecticide fosforice. II. Cu ajutorul unor insecticide organofosforice (methylparathion, rogor, tribuphon, DDVP) marcate cu ^{32}P se determină permeabilitatea pentru aceste substanţe a unui număr de 15 materiale din care se confecţionează îmbrăcăminţi de protecţie (ţesături din policlorură de vinil cauciucate, cauciucuri naturale şi sintetice — Buna-S, butilcauciuc, cauciuc cloroprenic, polietilenă sulfoclorurată etc.) Permeabilitatea este în general invers proporţională cu solubilitatea în apă, insecticidele puţin solubile în apă (methylparathion) pătrunzînd deosebit de rapid în fază organică.

Dedek, W. şi Lohs, Kh., J. Prakt. Chem., (4), 34, nr. 1–4, noiemb. 1966, p. 37–40.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza fazică a prafurilor metalurgice pentru determinarea compuşilor germaniului. S-a studiat solubilitatea compuşilor germaniului în apă, soluţii de acid clorhidric, hidroxid de amoniu, hidroxid de sodiu, soluţii complexante, oxidanţi. S-a elaborat schema analizei fazice a compuşilor germaniului, care cuprinde fazele succesive de dizolvare în dizolvanţii selectivi pentru bioxid de germaniu, bisulfură de germaniu, germanaţi şi monosulfură de germaniu. Conform acestei scheme, mai întîi se extrag bioxidul de germaniu şi disulfura de germaniu cu o soluţie 0,1 m de amoniac, sub agitare, timp de 30 min, apoi se extrag toţi germanaţii cu o soluţie 0,1 m de trilon, la fierbere timp de 10 min, şi se trece în soluţie monosulfura de germaniu tratînd reziduul cu soluţie 3% apă oxigenată, la 70–80°C, timp de o oră. Metoda propusă a dat rezultate bune în analiza pulberilor industriale.

Filippova, N. A. şi Korosteleva, V. A., Zavodsk. Lab., 32, nr. 12, dec. 1966, p. 1 444–1 447.

Determinarea spectrochimică a impurităţilor metalice în crom pur. Se descrie o metodă spectrochimică (spectrograf ISP-22 cu generator DG-1, plăci Izoorto) pentru determinarea 1.10^{-4}–5.10^{-5}% Bi, Cd, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Ni în crom metalic pur şi în sărurile sale. Impurităţile se trec în formă de dietilditiocarbamat, şi concentratul se analizează spectrografic.

Marcenko, P. V. şi Lughina, L. N., Ukr. Him. J., 32, nr. 12, dec. 1966, p. 1 343–1 345.

Metodă fotometrică de determinare a cadmiului în produsele metalurgiei neferoase. A fost pusă la punct o metodă cantitativă de dozare a cadmiului din produsele metalurgiei neferoase, bazată pe separarea cadmiului de nichel, cobalt, cupru şi zinc cu ajutorul schimbătorilor de ioni şi urmată de complexarea cadmiului cu brombenztiazo, cu care acesta formează un complex de culoare roşie-violetă. Acesta se fotometrează, avînd maximele de absorbţie la 560 şi 590 nm.
Metoda a dat rezultate bune, concordante cu cele obţinute prin polarografiere.

Şkrobot, E. P. şi Bakinovskaia, L. M., Zavodsk. Lab., 32, nr. 12, dec. 1966, p. 1 452–1 455.

Oxidarea umedă a cărbunelui cu acid azotic şi clorat de potasiu şi utilizarea ei la determinarea fosforului

Asthana, S. S., Chem. Ind. (London), nr. 5, 4 febr. 1967, p. 190.

Metode rapide pentru determinarea caracteristicilor sării folosite pentru producerea pe cale electrolitică a clorului prin procedeul cu mercur. Calitatea sării geme folosite pentru prepararea saramurii în procedeul de electroliză cu catod de mercur are o mare influenţă asupra desfăşurării procesului. Au fost puse la punct cîteva metode rapide care permit determinarea caracteristicilor sării, şi anume: analiza tehnologică, amperometrică, voltametrică — anodică şi metoda electrolizei rapide. Se dau schemele instalaţiilor de laborator folosite, precum şi rezultatele practice care au dus la concluzia că metoda electrolizei rapide este cea mai concludentă.

Dylewski, R., Kaczmarek, T. şi Nasiek, J., Przemysl Chem., 45, nr. 12, dec. 1966, p. 653–656.

Microanaliza în infraroşu a dieldrinului, endrinului şi a altor pesticide clorurate. S-a studiat şi s-a pus la punct o metodă precisă de determinare a pesticidelor clorurate, în cantitate de sub 1μg, prin microanaliză în IR, după ce acestea au fost separate din probele de analizat prin cromatografie pe coloană sau în strat subţire. Sînt descrise amănunţit procedeul de extracţie, tehnica cromatografică şi obţinerea pastilelor cu KBr necesare determinărilor. Metoda este precisă şi se foloseşte în special la determinarea produselor din apele reziduale industriale.

Payne, W. R. şi Cox, S. W., J. Assoc. Offic. Agr. Chemists, 49, nr. 5, oct. 1966, p. 989–996.

Analiza amestecurilor de DDT şi HCH în preparatele pesticide. Recent a fost elaborată o metodă de determinare a DDT şi HCH care se bazează pe proprietatea DDT ca, tratat cu oleum cu concentraţie de 20–25% SO_3, să dea un compus sulfonat solubil în apă. În aceste condiţii, HCH nu este sulfonat şi poate fi extras din amestecul de reacţie diluat cu benzen. În soluţia benzenică tratată cu hidroxid de sodiu, HCH se determină după cantitatea de clor rezultată din hidroliză. Cunoscînd cantitatea totală de clor rezultată prin hidroliza alcalină în preparatul analizat şi cantitatea de clor din HCH hidrolizat, prin diferenţă se obţine clorul corespunzător DDT. Această metodă poate fi aplicată pentru analizele de DDT şi HCH în soluţii uleioase, în emulsii şi în pulberi.

Bezuglîi, S. F. şi Lunina, T. N., Him. Selskom, Hoz., 4, nr. 12, dec. 1966, p. 34–35.

Determinarea aldehidelor şi a cetonelor prin metoda oximării. S-au pus la punct trei variante de determinare a aldehidelor şi cetonelor prin metoda oximării. Acidul clorhidric pus în libertate în urma reacţiei de oximare se titrează: a) cu ajutorul unui indicator mixt de dimetil—albastru de metilen (virarea culorii); b) potenţiometric, pînă la pH = = 4,1, folosind un electrod indicator de sticlă; c) fotometric în prezenţă de albastru de bromfenol pînă la pH = 3,7. Precizia celor trei metode a fost verificată comparativ cu metoda bazată pe folosirea unei soluţii de 100% vanilină. Cele mai bune rezultate se obţin folosind indicatorul mixt (eroare ± 0,12%) şi prin titrare fotometrică în prezenţă de bromfenol (eroare ± 0,13%).

Kratochvil, V. şi Bulušek, J., Chem. Průmysl, 16 (41), nr. 12, dec. 1966, p. 715–718.

β-NAFTILAMINA, benzidina, 4-aminodifenilul, 4-nitrodifenilul şi sărurile lor sînt interzise a fi fabricate şi utilizate în Anglia, conform unei legislaţii recente, datorită faptului că sînt cancerigene. De asemenea, conform unor noi legislaţii, personalul care manipulează α-naftilamina, *o*-toluidina, dianisidina, diclorbenzidina şi sărurile lor, precum şi auromina va fi supus unui sever control medical periodic, întrucît se bănuieşte că şi aceste substanţe sînt cancerigene.

O NOUĂ METODĂ de obţinere a fosfatului de amoniu a fost pusă la punct în cursul anului trecut în Japonia. Aceasta constă din pulverizarea acidului fosforic obţinut pe cale umedă într-o atmosferă de amoniac cu formarea unei pulberi de fosfat de amoniu ce se elimină pe la partea inferioară a reactorului. Căldura de neutralizare permite ca apa rezultată din reacţie să se degaje sub formă de vapori. Pentru industrializarea acestui procedeu la scară industrială trebuie puse la punct problemele legate de granularea pulberii uscate de fosfat de amoniu fără pierdere de azot, precum şi faptul că pentru eliminarea umidităţii trebuie folosit un acid fosforic cu minimum 45% P_2O_5.

PROCEDEUL DE FABRICARE A ALCOOLILOR PRIN OXOSINTEZĂ pentru fabricarea alcoolilor este concurat în prezent de alte două procedee.
Procedeul Wacker aplicat pe scară industrială la fabricarea acetaldehidei prin oxidare directă a etilenei oferă una dintre căi prin fabricarea butiraldehidei (produs intermediar la procedeul oxo) la costuri competitive pe baza acetaldehidei din etilenă.
Un alt concurent al procedeului oxo îl reprezintă şi procedeul Ziegler pentru obţinerea alcoolilor liniari cu număr par de atomi de carbon. Pe baza acestui ultim procedeu, folosind ca materie primă etilena, în S.U.A. funcţionează o serie de instalaţii industriale. În acelaşi timp, se estimează creşterea producţiei de 2-etilhexanol prin oxosinteză, datorită propilenei disponibile la un preţ scăzut.
În scopul măririi avantajelor procedeului oxo, se urmăreşte mărirea raportului între n-butiraldehidă şi *i*-butiraldehidă peste valoarea 4 (*i*-butanolul avînd utilizări limitate). În acest sens, în Japonia s-a pus la punct un procedeu pentru utilizarea *i*-butiraldehidei pentru obţinerea *i*-butiridendiureei folosite ca îngrăşămînt în agricultură.

ÎN ULTIMUL TIMP S-AU FĂCUT PROGRESE ÎNSEMNATE ÎN CONSTRUCŢIA UNOR INSTALAŢII DE METANOL DE MARE CAPACITATE, BAZATE PE UTILIZAREA COMPRESOARELOR CENTRIFUGALE.
Aceste realizări sînt legate nemijlocit de construcţia fabricilor de sinteză a amoniacului, unde, în ultimii ani, s-a trecut pe scară mare la exploatarea instalaţiilor de mare capacitate (300 000—450 000 t/an), bazate exclusiv pe o singură linie tehnologică şi compresoare centrifugale. Compresoarele centrifugale devin economice numai pentru instalaţiile de metanol

Noutăţi tehnico-ştiinţifice

cu o capacitate minimă de 160 000 t/an, capacitate la care costul scăzut al compresoarelor centrifugale faţă de cele cu piston şi folosirea aburului de presiune înaltă duc la indici tehnico-economici avantajoşi.
La capacităţi mai mici, de circa 75 000 t/an, se pot utiliza parţial compresoare centrifugale şi maşini cu piston.
În general la acţionarea compresoarelor centrifugale se folosesc turbine acţionate de aburul de presiune înaltă, generat în proces, iar aburul de joasă presiune care părăseşte turbinele poate fi folosit la reformarea gazului metan sau la coloanele de distilare a metanolului. Un alt avantaj al fabricilor mari de metanol bazate pe compresoare centrifugale îl constituie şi posibilitatea exploatării în mod economic a instalaţiei sub capacitatea proiectată, situaţie dictată uneori de nevoile pieţii. Făcîndu-se comparaţia între două instalaţii, una cu o capacitate de 30 000 t/an şi cealaltă de 270 000 t/an, ambele folosind gazul natural drept combustibil şi materie primă, bioxidul de carbon fiind asigurat pe platformă, rezultă că preţul de cost pentru instalaţia de mare capacitate este de circa 1/2 din cel rezultat la capacitatea de 30 000 t/an. Prin îmbunătăţirile care se pot aduce, consumurile specifice de materii prime, utilităţi şi catalizator scad cu 25% pe unitatea de produs. Controlul riguros al temperaturii permite în acelaşi timp creşterea în mod sensibil a duratei catalizatorului. După cum s-a menţionat, chiar în cazul exploatării instalaţiei la 2/3 din capacitate (180 000 t/an) preţul de cost este cu 33% mai mic decît în cazul instalaţiei de 30 000 t/an.

UTILIZĂRILE CICLOHEXANULUI LA FABRICAREA FIBRELOR SINTETICE POLIAMIDICE rămîn în continuare în atenţia principalilor producători, fapt care justifică experimentarea pe scară-pilot şi trecerea la scară industrială a unor procedee pentru fabricarea intermediarilor pentru nylon-6 şi nylon-6,6. Procedeul D.S.M. pentru fabricarea ciclohexanonei foloseşte oxidarea ciclohexanului cu aer la presiune de 10 atm şi temperaturi de 140—165°C. Din amestecul rezultat de ciclohexanol-ciclohexanonă se separă ciclohexanul nereacţionat care se reciclează la faza iniţială. Într-o coloană finală se separă ciclohexanona, produs finit de ciclohexanol, care se dehidrogenează la ciclohexanonă. În reactorul de oxidare cu aer conversia ciclohexanului este de 10%, iar randamentul de ciclohexanonă este de 70%. Din calcul rezultă că la o instalaţie cu o capacitate de 100 000 t/an ciclohexanonă, la un preţ al ciclohexanului de 36 lire/t, preţul de cost al ciclohexanonei revine la 48 lire/t, faţă de 53,21 lire/t în cazul unei instalaţii de 30 000 t/an.
Pentru creşterea randamentului de ciclohexanonă, unele procedee (Scientific Design şi Petrocarbon) propun ca oxidarea să se facă în prezenţă de acid boric, iar altele (I.F.P.) se bazează pe o construcţie specială a reactorului.
Ciclohexanona este trecută în ciclohexanonoximă, din care se obţine ε-caprolactama prin procedeele cunoscute.
Toate procedeele care se bazează pe ciclohexan indică un consum aproximativ de circa 1,1 t ciclohexan/t caprolactamă.
Procedeul Du Pont realizat recent pe scară industrială constă din nitrarea ciclohexanului în fază lichidă sau vapori, cu un randament de 60—75%. Nitrociclohexanul se reduce în continuare în prezenţa catalizatorului de paladiu la ciclohexanonoximă, ca subproduse rezultînd circa 20% ciclohexilamină şi ciclohexanonă, care pot fi valorificate ca atare. Pe baza acestui procedeu, recent s-a pus în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de 25 000 t/an caprolactamă.
Un alt procedeu aplicat în prezent într-o instalaţie de caprolactamă cu o capacitate de 20 000 t/an, construită în Japonia, este procedeul Toyo Rayon. Reacţia de bază o constituie nitrozarea fotochimică a ciclohexanului în reactoare iradiate cu lămpi de mercur. Consumul de energie este de 4,4 kWh/kg oximă.
Preţul caprolactamei care rezultă este de 160 lire/t, iar valoarea investiţiilor pentru o instalaţie cu o capacitate de 10 000 t/an este estimată la circa 2 mil. lire.
Un procedeu care intră şi el în competiţie la fabricarea caprolactamei a fost realizat de societatea Union Carbid. În acest procedeu ciclohexanona se oxidează la caprolactonă, iar aceasta, prin tratare cu amoniac, este trecută la caprolactamă.

În ceea ce privește procedeele pentru fabricarea intermediarilor pentru nylon-6,6 (acid adipic și hexametilendiamină) pornind de la ciclohexan se remarcă în primul rînd acelea care pornesc de la amestecurile de ciclohexanol-ciclohexanonă.

Într-unul dintre procedee, acidul adipic se obține prin oxidare cu acid azotic de 60%, la temperaturi de 60—80°C, în prezența catalizatorului de cupru și vanadiu, a amestecului ol-onă menționat, obținîndu-se în final un randament de 65—90%.

Societatea Scientific Design a industrializat o variantă mai interesantă din punct de vedere economic a acestui procedeu, și anume oxidarea cu aer a ciclohexanului în două trepte, decurgînd în mediu de acid acetic. Se realizează un randament total de 76% acid adipic față de ciclohexan, respectiv un preț de cost de 95 lire/t acid adipic, fără să se folosească acidul azotic, care pune probleme constructive deosebite.

Procedeul Celanese pentru fabricarea hexametilendiaminei folosește un procedeu, care, spre deosebire de schema clasică care prevede hidrogenarea adiponitrilului, se bazează pe hidrogenarea catalitică a acidului adipic la 1,6-hexandiol, care este trecut în produsul final cu ajutorul amoniacului la presiuni și temperaturi ridicate.

În cazul fabricării celor doi componenți ai nylonului-6,6 (acid adipic și hexametilendiamină) în întregime din ciclohexan, consumul specific este de 1,46 t ciclohexan/t nylon-6,6. În cazul fabricării numai a acidului adipic consumul specific de ciclohexan se reduce la 0,645 t/t.

CLORURA DE CIANURIL constituie unul dintre cele mai importante produse heterocicle, a cărui fabricare pe scară industrială a luat o mare dezvoltare în ultimii 10 ani. Sintetizată pentru prima dată de Liebig în 1827, clorura de cianuril se fabrică în prezent prin trimerizarea catalitică a clorcianului. Ultimul se obține în mod curent pe scară industrială din clor și acid cianhidric.

O serie de procedee dezvoltate în special în S.U.A. și Japonia prevăd realizarea sintezei într-o singură fază, fără obținerea intermediară a clorcianului.

Utilizarea cea mai importantă este în domeniul coloranților și ierbicidelor.

Producția mondială de clorură de cianuril se estimează la circa 30 000 t/an, fiind în creștere.

Prețul de cost a scăzut, fiind în jurul a 6 franci/kg.

Posibilitatea de a înlocui unul, doi sau trei atomi de clor a făcut din acest produs unul dintre intermediarii importanți pentru sinteza organică.

— Un prim domeniu de utilizare îl constituie folosirea clorurii de cianuril la fabricarea înălbitorilor optici. Acestea sînt produse care absorb lungimile de undă corespunzător regiunii albastre a spectrului, producînd o fluorescență albastră, care face ca suportul respectiv colorat în galben să apară alb. Ca schemă generală rezultă din condensarea unui nucleu de tip stilben cu două molecule de clorură de cianuril. Cunoscuți sub denumirile comerciale de Blancophor, Tinopal, Uvitex și Photine, aceste produse se utilizează pe scară largă la țesăturile de fibre artificiale și sintetice, industria hîrtiei și a materialelor plastice.

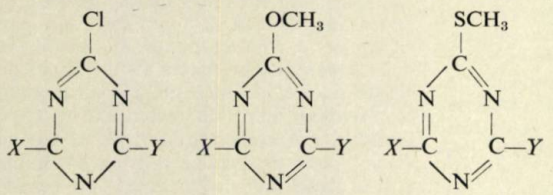
— Un alt domeniu în care clorura de cianuril se întrebuințează în cantități sporite ca intermediar îl constituie coloranții reactivi. Una dintre căile de obținere a acestei clase de coloranți îl constituie condensarea clorurii de cianuril cu coloranții azoici. Datorită largii utilizări în domeniul fibrelor chimice, a căror producție marchează un salt important pe plan mondial, necesarul de acești coloranți este în creștere.

— Un sector important de aplicare a clorurii de cianuril îl constituie produsele fitofarmaceutice pentru agricultură.

Produsul 2,4-diclor-6-(*o*-cloranilido)-1,3,5-triazină cu acțiune anticriptogamică se folosește în prezent pe scară largă în S.U.A. și Japonia.

În domeniul ierbicidelor selective, clorura de cianuril se utilizează însă în cantitățile cele mai mari, dat fiind necesarul sporit de aceste produse în special în țările care au culturi de porumb.

Selectivitate deosebită împotriva buruienilor au arătat în special trei clase de produse bazate pe nucleul triazinic, și anume: bis-alchilaminoclortriazinele, bis-alchilaminometoxitriazinele și bis-alchilaminometilmercaptotriazinele, corespunzînd următoarelor structuri:

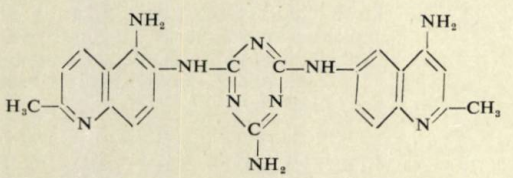


Radicalii *X* și *Y* corespund mono- și dialchilaminelor alifatice C_2 și C_3.

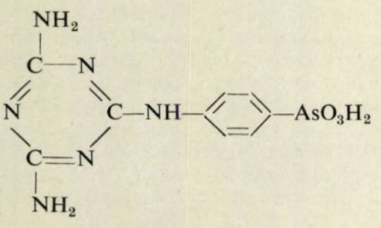
Alți derivați ai triazinei conținînd o grupă de tiocianat au proprietăți puternic fungicide.

Produsele tris-aziridiniltriazina și tris-dimetilaminotriazina prezintă proprietăți insecticide.

— În domeniul industriei de medicamente s-au introdus unele produse ca hidrazinotriazinele pentru tratamentul ganglionilor, precum și altele antihistaminice. Produsul Surfen C cu formula:



sau Malarsen:



se utilizează în lupta contra tripanozomei.

O NOUĂ REACȚIE DE CICLIZARE a diolefinelor bis-activate a fost recent pusă la punct. Diolefine activate prin două grupe terminale esterice, avînd formula generală *R*OOCCH = CH (Z) CH = = CHCOO*R*, în care *R* este un radical etil, iar Z este $(CH_2)_n$, sînt supuse unei cuplări reductive electrolitice. În cazul în care *n* este mai mic decît 5, se formează prin cuplare compuși ciclici. În cazul în care *n* este mai mare sau egal cu 5 se formează compuși aciclici. Prin această metodă se pot obține și compuși biciclici sau heterociclici. Astfel prin reducerea 4,4-dietil-2,5-heptadien, 1,7-diacetat se obține în mediu de tetraetilamoniu *p*-toluen sulfonat conținînd acetonitril, un amestec de *cis*- și *trans*-dietil, 3,3-dietil, 1,2-ciclopropandiacetat.

PRODUCȚIA DE CICLOHEXAN PRIN HIDROGENAREA BENZENULUI s-a dezvoltat legată nemijlocit de obținerea unor intermediari cît mai ieftini pentru fabricarea fibrelor sintetice poliamidice.

Producția actuală a S.U.A. este de circa 650 000 t, din care circa 80% este utilizată la fabricarea acidului adipic pentru fibre nylon. În celelalte țări se apreciază că în 1966 producția de ciclohexan s-a ridicat la circa 675 000 t. La nivelul anilor 1969—1970 se apreciază că producția mondială se va ridica la circa 1 770 000 t/an, din care 810 000 t/an vor fi utilizate la fabricarea nylonului-6,6 și 860 000 t/an la fabricarea nylonului-6. Dintre procedeele utilizate, hidrogenarea catalitică a benzenului rămîne principala cale de obținere.

Unul dintre procedee este cel realizat de I.F.P., bazat pe hidrogenarea catalitică a benzenului în fază lichidă la temperaturi cuprinse între 200 și 240°C și la presiuni de 40 atm. Catalizatorul este ținut în suspensie prin barbotare de hidrogen, iar ciclohexanul se elimină în fază de vapori împreună cu excesul de hidrogen trecînd într-un reactor suplimentar, în care cantitățile mici de benzen nereacționat sînt supuse hidrogenării. Pe baza acestui procedeu, în Franța s-au realizat două instalații avînd capacități de 35 000 și 40 000 t/an.

Un alt procedeu aplicat pe scară industrială este procedeul D.S.M., la care hidrogenarea benzenului în fază de vapori se face la 35 atm, în prezența catalizatorilor de metale nobile. În funcție de raportul benzen: hidrogen și de variația condițiilor de reacție, se obține un grad de hidrogenare cît mai mare al benzenului în ciclohexan cu reducerea formării metilciclopentanului rezultat la izomerizarea ciclohexanului.

Informaţii economice

Mai mult de jumătate din producţia de îngrăşăminte a Olandei se exportă. În anul 1965 exportul a atins o cifră-record, ridicîndu-se la o valoare de 323,8 mil. florini, faţă de 237,6 mil. florini în 1964 inclusiv. În cursul semestrului I 1966, comparînd cu perioada corespunzătoare din 1965, s-a înregistrat o scădere de la 162,3 mil. la 147 mil. florini, cu toate că exportul de uree a crescut de la o valoare de 27,4 la 33,1 mil. florini.

★

Continentul african participă numai cu 1% la producţia chimică mondială. Exceptînd Republica Sud-Africană, industria chimică în celelalte state (1964) se reduce la 500 mil. $, adică mai puţin decît în Argentina, ţară în curs de dezvoltare.
Considerînd comerţul exterior cu produse chimice pe ţări şi grupuri de ţări, ne putem face o idee verosimilă despre consumul actual. Importul global al produselor chimice din Africa a trecut de la 668 mil. $ în 1960 la 692 mil. $ în 1964. Exportul s-a ridicat de la 70 mil. la 94 mil. $ în aceeaşi perioadă. Cifra consumului de produse chimice (fără Africa de Sud), calculată cu ajutorul excedentelor importului şi al producţiei, era de 657 mil. $ în 1960 şi s-a ridicat la 978 mil. $ în 1964. În anii următori, importul ar trebui să crească şi mai mult decît producţia proprie.
În Africa, în mod special necesităţile reale sînt mult mai ridicate decît consumul. Fabricarea produselor chimice proprii în plină dezvoltare şi proiectele studiate permit să se conchidă că producţia actuală va fi dublată pînă în anul 1970. O creştere pînă la 2 miliarde $/an în 1980 este absolut posibilă.

★

Industria chimică din Israel se găseşte într-un stadiu destul de avansat de dezvoltare; programul producţiei nu cuprinde numai bunurile chimice de larg consum şi îngrăşămintele, ci se extinde deja şi asupra unei importante părţi a petrochimiei moderne. Valoarea producţiei chimice este de ordinul a 150 mil. $.
Industria chimică se bazează pe utilizarea foarte intensivă a resurselor interne, în special a fosfaţilor naturali din Neguev ca şi a clorurii de potasiu şi a altor săruri din Marea Moartă. Se prevede o trecere de la o producţie a fosfaţilor naturali de 600 000 t/an în prezent la 900 000 t/an; clorura de potasiu care se cifrează la 600 000 t/an în prezent va creşte la 1 mil. t/an.
Pe prim plan se situează fabricarea produselor chimice cu o valoare mai mare; aşa, de exemplu, se intenţionează ca la exportul actual de fosfaţi naturali şi de clorură de potasiu să se adauge acelea de îngrăşăminte mai bogate în substanţe nutritive.

★

Rezultatele statistice arată că dezvoltarea industriei chimice a Pakistanului între anii 1960—1965, exprimată valoric, a trecut de la 20 mil. $ în 1960 la circa 70 mil. $ în 1965, ceea ce înseamnă o creştere de 250%. Aproape jumătate din valoarea producţiei revine industriei de medicamente, fabricate în cea mai mare măsură din substanţe active şi produse chimice din import. În afară de aceasta au fost fabricate în cantităţi mai mari numai cîteva produse de bază, ca, de exemplu: sodă caustică, acid sulfuric, clor, carbonat de sodiu şi îngrăşăminte. De semnalat este doar producţia mai mare de uree. Situaţia va fi schimbată pînă în 1970. Industria chimică va avea cu totul alt aspect la sfîrşitul celui de-al treilea plan cincinal. În cursul acestui interval nu numai că s-a făcut o planificare foarte minuţioasă, dar o mare parte din proiecte sînt în curs de realizare.

★

Mexicul este cea mai dezvoltată ţară în petrochimie din America Latină. Valoarea producţiei chimice, bazată pe gaze naturale şi ţiţei ca materii prime, adică a produselor primare, intermediare şi finite, a atins în anul 1964 aproape şase zecimi din cifra de afaceri globală a industriei chimice. Capacitatea producţiei petrochimice de masă s-a ridicat în 1965 la 450 000 t/an, atingînd aproape jumătate din capacitatea instalaţiilor de acest fel existente în America Latină. Pînă în 1970 ea va fi dublată.
În nici o ţară din America Latină industria chimică nu a beneficiat de condiţiile favorabile de dezvoltare din Mexic. Producţia industriei chimice a crescut din 1960 în 1965 cu 81%, pentru ca să atingă o valoare de 963 mil. $. Pînă în 1970 « Asociacion Nacional de la Industria Quimica » din Mexic prevede o nouă creştere cu 57%, pentru a atinge o valoare de 1 450 mil. $. Este absolut posibilă atingerea acestei valori, deoarece, în ultimii ani, producţia a crescut în mod regulat, în medie cu 10% pe an.

★

O firmă italiană a acordat o licenţă unui procedeu de-al său de fabricare a ureei R. F. a Germaniei. Caracteristicile principale ale procedeului comportă o recirculare totală şi o singură fază, în cursul căreia se operează la temperatură ridicată şi înaltă presiune pentru obţinerea carbamatului, ceea ce evită dificultăţile rezultate la manipularea soluţiilor de carbamat.
În acest procedeu carbamatul neconvertit în uree este disociat într-un curent de amoniac, ceea ce reduce dificultăţile datorite coroziunii.
Instalaţia italiană folosind acelaşi procedeu a intrat în funcţiune la sfîrşitul anului 1966 la Complexul petrochimic din Gela (Sicilia) şi produce 75 t/zi uree cu 46% azot.

★

Producţia de lipoton în R. F. a Germaniei a scăzut în 1965 aproape cu 6 000 t, la 95 560 t (30% ZnS). Această scădere se datoreşte mai ales faptului că fabricile producătoare s-au profilat pe o ridicare a producţiei de bioxid de titan. În R. F. a Germaniei numai trei fabrici mai produc lipoton.

★

În ultimii ani au fost elaborate două procedee diferite pentru obţinerea paraxilenului. Unul dintre acestea este bazat pe formarea unei sări complexe de tipul complecşilor Werner, cu ajutorul căreia paraxilenul poate fi separat din amestecul de izomeri, iar celălalt foloseşte diferenţele mari de temperatură dintre punctul de congelare şi cristalizarea fracţionată a izomerilor xilenici.
În anul 1965, în uzina de la Corpus Christi (Texas) s-a aplicat un procedeu nou, prin care întreaga cantitate de meta- şi ortoxilen se transformă prin izomerizare în paraxilen.
Capacitatea anuală a acestei uzine este de aproximativ 23 000 t/an.
Capacităţile de producţie a paraxilenului existente în 1965 în S.U.A. erau de 257 000 t/an; la sfîrşitul anului 1966 erau de 381 000 t/an, iar la sfîrşitul anului 1967 vor atinge 617 000 t/an.

★

Industria chimică în Spania reprezintă aproximativ 11% din întreaga producţie a ţării.
În Spania industria chimică lucrează cu 86% din capacitatea ei de producţie.
Producţia de îngrăşăminte este una dintre cele mai importante ramuri ale industriei chimice a Spaniei şi a produs în anul 1966 1 200 000 t compuşi azotaţi şi 1 900 000 t fosfaţi.

★

Dilatarea mică a aliajului fier-nichel cu 36% nichel a fost exploatată, construindu-se din acest material cea mai mare conductă criogenă din lume.
Fiind expusă căldurilor toride din deşertul Californiei, această canalizare, izolată prin vid, transportă oxigen lichid la —183°C. Conducta are o lungime de 2 250 m şi un diametru de 152 mm.

Cărți noi

BÎRCĂ-GĂLĂȚEANU, D. și alții:
Introducere în spectroscopia experimentală.
Editura tehnică, București, 1966, 370 p., 264 fig., 32 tabele, format 240 × 170 mm

Apariția aproape simultană în literatura noastră de specialitate a două valoroase cărți consacrate metodelor de analiză spectrală nu trebuie considerată întîmplătoare, ci ca o atenție deosebită acordată acestor metode care s-au dezvoltat rapid la noi. Această extindere a utilizării modernelor aparate spectrale în laboratoarele de cercetări și cele uzinale necesita și asigurarea documentării comode a personalului specializat în aceste metode, care impun celor ce le execută o profundă înțelegere a fenomenelor ce au loc pentru a putea interpreta just rezultatele. Desigur apare strict necesară și o bună cunoaștere a modului de utilizare a acestei aparaturi de mare finețe. De aceea este binevenită editarea cărții elaborate de un colectiv constituit din cadre universitare specializate, lucrarea autorilor români avînd și un vădit caracter aplicativ, pe lîngă prezentarea aspectelor teoretice (traducerea cărții lui Eliașevici are un pronunțat caracter teoretic).

Un prim capitol — redactat de I. Iova — este consacrat structurii atomilor și cuprinde pe larg aspectele teoretice care stau la baza acestor metode analitice. Studiul atomilor hidrogenoizi pînă la studiul atomilor cu o structură complicată este orientat în sensul stabilirii legăturii logice între structura atomului și spectrul său. Un material bogat, raportat la cunoștințe de specialitate de nivel superior, servește acestui scop și constituie un reper fundamental pentru prezentarea analizei spectrale de emisie — capitol semnat de At. Truția. După trecerea în revistă a fenomenelor elementare care au loc în cursul analizei de emisie, se discută pe larg realizarea surselor și performanțelor acestora subliniind avantajele surselor care au asigurat temperaturi foarte ridicate. Expunerea analizei în flacără sau a acelei în arc și scînteie cuprinde o trecere în revistă a factorilor care influențează analiza calitativă și cantitativă în aceste cazuri.

Spectrele de rotație și cele de vibrație ale moleculelor sînt dezvoltate într-un amplu capitol, întocmit de prof. D. Bîrcă-Gălățeanu. După expunerea aspectelor teoretice, se descriu și aspectele aplicative ale analizei în infraroșu, cuprinzînd prepararea probelor și modul de desfășurare a analizei în condiții judicioase atît în studiul structurii moleculare cît și în analiza calitativă sau cea cantitativă (mai ales pentru stabilirea purității etc.).

Un capitol cu caracter aplicativ consacrat spectrofotometriei de absorbție în ultraviolet și vizibil este semnat de prof. M. Giurgea și cuprinde indicații pentru folosirea acestor metode și interpretarea justă a rezultatelor. Sînt descrise accesoriile spectrofotometrelor, sînt analizate cauzele erorilor în trasarea curbelor de absorbție, care se datoresc instrumentelor folosite, factorii care influențează spectrul și numeroasele exemplificări din studiul constituției moleculare, controlul purității substanțelor și unor amestecuri. Studiul fizico-chimic al unor procese cu ajutorul acestor spectre a dus la rezultate importante, autoarea dînd numeroase exemplificări.

Efectului Raman și spectrelor Raman le-a consacrat un capitol prof. R. Țițeica, în care un accent deosebit se pune pe aspectele aplicative. Sînt date numeroase informații prețioase pentru cei ce lucrează în această direcție. Studiul liniilor Raman, în cazul determinării structurii moleculare, în analiza calitativă și în cea cantitativă este judicios și se scoate în evidență faptul că informațiile obținute prin aceste spectre completează cele obținute prin spectrele în infraroșu.

După capitolul semnat de prof. V. Sahini privitor la metodele de calcul folosite în studiul legăturii chimice, lucrarea se încheie cu un material strict aplicativ consacrat aparatelor spectrale — scris tot de M. Giurgea. În acest capitol sînt date elementele principale legate de aceste aparate și de modul lor de lucru, cuprinzînd principiile de funcționare și parametrii importanți ai aparaturii.

Pentru specialiștii în domeniu, materialul cuprins în lucrare reprezintă o temeinică documentare teoretică și aplicativă necesară atît în cercetarea fundamentală cît și în practica analitică curentă.

« Spectroscopia atomică și moleculară » (traducere din l. rusă) Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1966, 1 037 p., 332 fig., 96 tab., format 230 × 170 mm

Lucrarea lui Eliașevici reprezintă prelucrarea materialului predat la prelegerile ținute în cadrul unor cursuri de specialitate pentru cercetători.

Pornind de la premisa că o însușire temeinică a spectroscopiei este posibilă numai după o aprofundată cunoaștere a structurii atomului și a moleculei, autorul a insistat asupra aspectelor teoretice privitoare la constituția atomului și formarea legăturilor chimice. Pe baza calculelor de mecanică cuantică sînt studiate structurile atomilor, scoțîndu-se continuu în evidență legătura între structurile și spectrele acestora. Acest mod de a trata problemele este foarte important, atît în cercetările de spectroscopie fundamentale cît și în cele cu caracter aplicativ.

În prima parte a cărții, consacrată « Problemelor generale de spectroscopie », se tratează despre nivelurile de energie și caracteristicile lor fundamentale, simetria sistemelor atomice, precum și despre tranzițiile dintre nivelurile de energie. Această parte constituie materialul de bază pentru studiul spectroscopiei. Făcînd, după caz, scurte dar utile incursiuni în domenii necesare acestui studiu — mecanică cuantică, geometrie proiectivă, algebră superioară, fizică etc. — se prezintă un material complet care permite o bună însușire a noțiunilor necesare. Legat de aceasta se studiază frecvențele liniilor și bandelor spectrale, contururile acestora, precum și intensitățile în spectrele de absorbție și în cele de emisie.

« Spectroscopia atomică » constituie partea a doua a cărții și ocupă circa o treime din volumul acesteia. Luînd ca bază de studiu spectrul atomului de hidrogen, se discută amănunțit structura fină a nivelurilor de energie ale unui astfel de atom, deplasarea nivelurilor în acest caz, stările staționare ale atomului cu un singur electron etc. Se face o fundamentată legătură între straturile electronice ale atomilor și sistemul periodic al elementelor, analizîndu-se mecanismul completării straturilor și păturilor electronice, precum și proprietățile elementelor cu straturi complete și incomplete. În continuare se studiază spectrele atomilor cu o structură din ce în ce mai complexă.

Tot în această parte a cărții sînt studiate și spectrele Roentgen de absorbție și de emisie, ceea ce completează expunerea spectrelor optice din domeniul vizibil și ultraviolet.

Problemelor complexe și de mare finețe ale « spectroscopiei moleculare » le este consacrată a treia parte a cărții, care ocupă cel mai mare spațiu din lucrare. Sînt dezvoltate formele de mișcare în moleculă și evident, legat de acestea, tipurile de spectre în diferite domenii: vizibil, ultraviolet, infraroșu apropiat și infraroșu îndepărtat. Influențele nucleelor asupra variațiilor energiilor — electronică de vibrație și de rotație — sînt discutate pe larg, ca și caracteristicile tranzițiilor dintre nivelurile moleculelor.

După studiul rotației moleculelor și al spectrelor de rotație, care au stat la baza determinărilor dimensiunilor și formei moleculelor, sînt discutate vibrațiile moleculelor biatomice și spectrele de vibrație-rotație ale acestor molecule. Complexitatea problemelor în cazul moleculelor poliatomice nu constituie un impediment pentru cel ce studiază acest capitol, datorită modului în care sînt tratate, deducțiilor logice și demonstrațiilor matematice făcute.

În partea finală a cărții sînt analizate cele mai dificile aspecte din spectroscopia moleculară — stările electronice și legătura chimică, ca și vibrațiile moleculelor și spectrele de vibrație. Ca și în întreaga lucrare, problemele sînt tratate la un nivel științific foarte ridicat, avînd la bază o bogată literatură de specialitate, autorul avînd meritul de a le expune într-o formă explicită și sistematică.

Destinată specializării în spectroscopie cadrelor științifice, însușirea materialului tratat impune bogate cunoștințe de nivel superior, cartea servind pentru studii postuniversitare.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare ai industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice, telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1967

Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le va publica şi prin problemele care se vor discuta, realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice şi cercetării ştiinţifice prin hotărîrile Congresului al IX-lea al P.C.R.

Tematica Revistei de Chimie este profilată să cuprindă probleme care interesează producţia, cercetarea, proiectarea, protecţia muncii, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. **În cadrul problemelor de cercetare fundamentală** (teoretică şi experimentală) se va acorda prioritate publicării articolelor care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor fundamentale şi a operaţiilor de bază care privesc tehnologiile moderne sau care pot perfecţiona tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, îndeosebi a catalizei eterogene; bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor saturate, nesaturate şi aromatice (oxidarea hidrocarburilor, dehidrogenarea, cracarea şi piroliza, valorificarea, alchilarea, polimerizarea), a gazelor industriale, a elementelor rare şi disperse; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare preliminară a mineralelor şi a minereurilor sau de finisare a produselor fabricate (granulare, atomizare, decolorare, rafinarea metalelor neferoase); principii teoretice ale automatizării şi optimizării; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări fundamentale asupra analizei spectrale şi cromatografiei; criterii structurale şi chimice pentru aprecierea activităţii catalizatorilor solizi; teoria aductării şi a schimbului de ioni.

Se va acorda atenţie deosebită problemelor care se referă la intensificarea producţiei.

II. **În cadrul problemelor de tehnologie chimică şi proiectare,** revista va publica îndeosebi articole de cercetare originală sau de sinteză din literatura actuală, care vor trata problemele:

a) *Valorificarea superioară complexă a materiilor prime naturale şi industriale*, ca, de exemplu:

— valorificarea sărurilor de potasiu, minereurilor de sulf şi de mangan din zăcămintele indigene;

— valorificarea prafurilor volatile din industria metalelor neferoase; a cenuşilor de pirită; a gazelor reziduale, cu conţinut redus de bioxid de sulf; a acidului clorhidric rezidual de la clorurările organice; a fosfogipsului rezidual; a deşeurilor de la fabricarea de sodă; a acidului paraclorbenzensulfonic;

— studii referitoare la valorificarea complexă şi economică a zăcămintelor de metale neferoase din Republica Socialistă România;

— valorificarea superioară a hidrocarburilor (procesele de prelucrare a hidrocarburilor şi în special procesele moderne pe baza cărora s-au construit sau se vor construi instalaţii industriale în ţara noastră sau sînt în curs de cercetare).

— tendinţe mondiale în dezvoltarea tehnologiilor din industria chimică.

b) *Tehnologii noi sau perfecţionate*, ca, de exemplu:

— tehnologii moderne în industria îngrăşămintelor azotoase şi complexe; a tripolifosfatului granulat, cît şi problema granulării îngrăşămintelor într-o singură fază de fabricare; probleme noi în tehnologia fabricării acidului sulfuric;

— probleme tehnologice referitoare la creşterea productivităţii în industria clorosodică;

— tehnologia fabricării aluminei şi a aluminiului din bauxite indigene;

— topirea în amestec a concentratelor plumboase şi zincoase în cuptor cu cuvă şi în suspensie şi a concentratelor cuproase;

— cercetări tehnologice în laborator sau pilot asupra chimizării hidrocarburilor; clorurarea metanului; amonoliza propenei; sinteze pe bază de oxid de etenă; hidroliza acrilonitrilului;

— procedee noi de fabricare a clorurii de vinil (în strat fluidizat); a insectofungicidelor; a biostimulatorilor şi în general a produselor chimice eficiente în sectorul agricol;

— tehnologia de fabricare a catalizatorilor solizi, noi tipuri de catalizatori de înaltă productivitate, cît şi procese catalitice importante;

— procedee şi tehnologii noi pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili.

c) O atenţie deosebită se va acorda articolelor care se referă la *probleme de proiectare, aparatură chimică, utilaje moderne de mare productivitate, automatizare*, ca, de exemplu:

— probleme actuale în proiectarea uzinelor de metalurgie neferoasă; aspecte ale legăturilor dintre proiectare şi cercetare, utilaje industriale moderne (site vibratoare, transportoare mecanice, turbocompresoare de înaltă tensiune, răcitoare de mare capacitate);

— automatizarea şi dirijarea proceselor de fabricare; optimul de echipare cu AMC a instalaţiilor chimice; automatizarea în industria sodei.

d) *Coroziune*

— cercetări şi mijloace referitoare la combaterea coroziunii în industria chimică în diferite medii; materiale de protecţie anticorosivă, inhibitori de coroziune.

e) În cadrul problemelor referitoare la *organizarea ştiinţifică a producţiei* revista va publica articole care se referă la măsuri tehnico-organizatorice concrete, la reducerea consumurilor specifice, introducerea utilajelor de mare intensitate, eficienţa economică a diverselor tehnologii;

— problema apelor reziduale şi a purificării apelor industriale va constitui de asemenea o preocupare a revistei.

f) Prezentarea cititorilor revistei a *combinatelor chimice noi*, cît şi a unor secţii noi va fi continuată şi în 1967, ca, de exemplu: combinatul de la Turnu Măgurele; instalaţia de fabricare a ureei; fabrica de pigmenţi; uzina de alcool metilic, secţii din cadrul Combinatului chimic — Craiova.

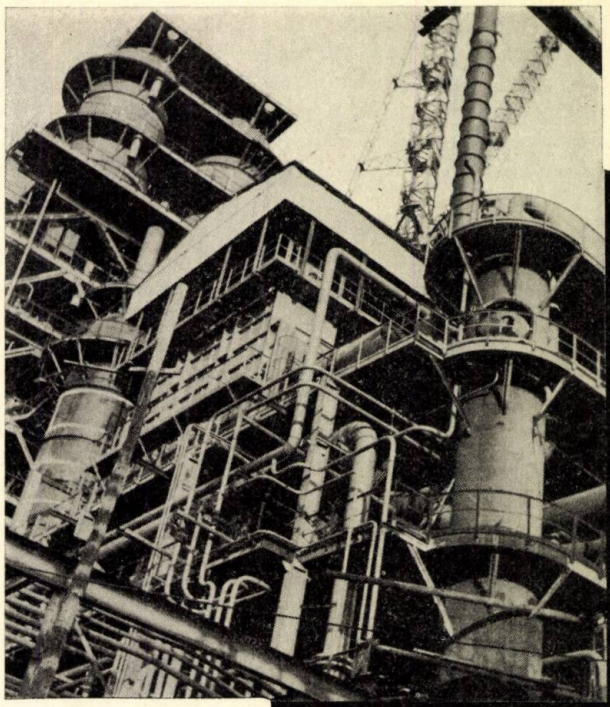
III. **Calitatea produselor şi lărgirea sortimentelor** va fi dezbătută în mai multe articole, ca, de exemplu:

— materia primă şi calitatea negrului de fum; plastifianţi şi calitatea materialelor plastice; noi standarde; metode analitice noi pentru aprecierea purităţii produselor; problema calităţii şi proprietăţilor de utilizare a coloranţilor; a produselor ajutătoare pentru industria textilă, pielărie, cauciuc; calitatea produselor de larg consum.

IV. **Problemele de protecţia muncii** sînt deosebit de importante, şi revista va acorda toată atenţia articolelor referitoare la purificarea atmosferei; la captarea pulberilor; eliminarea gazelor nocive; dispozitive şi metode de protecţie a sănătăţii muncitorilor.

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

INDUSTRIALEXPORT



provide the construction of chemical factories and plants through Romanian specialised institutes and works by carrying out:

— research works
— designing works
— delivery of equipment
— technical assistance for the erection and commissioning of the plants and for the training of local operating personnel

BUCUREȘTI
INDUSTRIALEXPORT
ROMÂNIA

Str Gabriel Pèri nr. 2 Bucharest—Romania
Telephone: 116. Telex: 214. Cables: INDEXPORT

MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

MINIMALE RÜCKSTÄNDE

Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, BUKAREST, 4, Piaţa Rosetti; Postfach 802
Telex: 362 und 363; Internationaler Fernruf: 243
Drahtaschrift: EXPORTLEMN — Bukarest

Cercetarea nu cunoaşte frontiere... PYREX de asemenea!

În toate domeniile cercetării există întotdeauna un articol Pyrex, cel mai simplu sau cel mai perfecţionat, care corespunde cerinţelor dv.

De mai mulţi ani, Pyrex (Franţa) semnează cele mai recunoscute produse de sticlărie pentru laborator, garantînd calităţile stabile ale produselor Pyrex:

- rezistenţă la şocurile termice şi mecanice;
- inalterabilitate chimică.

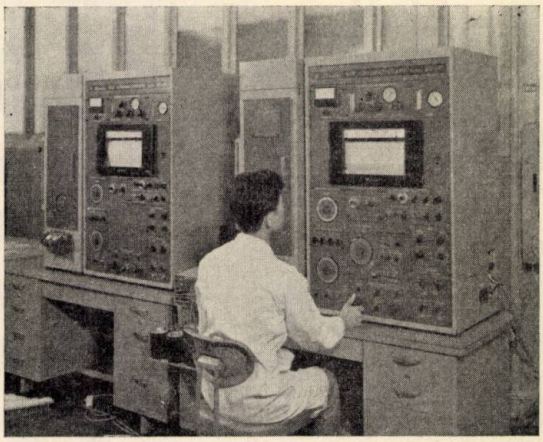
Puteţi solicita documentaţia xC 80 la:

SOVIREL

Rue Michodière 27, Paris 2

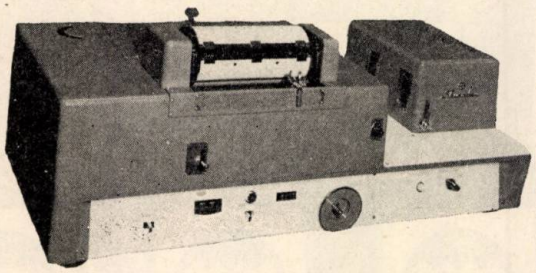
Shimadzu

Instrumente de analiză prezentate la
EXPOZIȚIA INDUSTRIALĂ JAPONEZĂ
din București



CROMATOGRAF DE GAZE
Model GC—1C

Modelul GC-1C bazat pe sistemul cu două coloane asigură performanțe excelente în toate domeniile cromatografiei cu gaze. Avînd o construcție modulară, permite realizarea unor montaje diverse, în funcție de cerințele de aplicare.

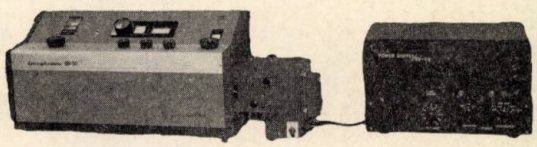


SPECTROFOTOMETRU cu rețea în domeniul I.R.
Tip 1R—27G

Permite înregistrarea spectrelor de absorbție într-un domeniu spectral larg de 4 000 cm^{-1}—400 cm^{-1} printr-o schimbare automată a rețelelor. Nu necesită cameră cu aer condiționat datorită unui monocromator închis ermetic cu fereastră KRS-5 rezistent la umiditate.

SPECTROFOTOMETRU fotoelectric
Tip QV-50

Tipul QV-50 avînd o gamă de măsurat de 183—1 200 nm este folosit pe scară largă pentru o spectrofotometrie de absorbție exactă şi eficace în industria chimică şi în domeniul medical. Dispunem de un bogat sortiment de dispozitive accesorii pentru analize spectrochimice curente.



Agenți de export

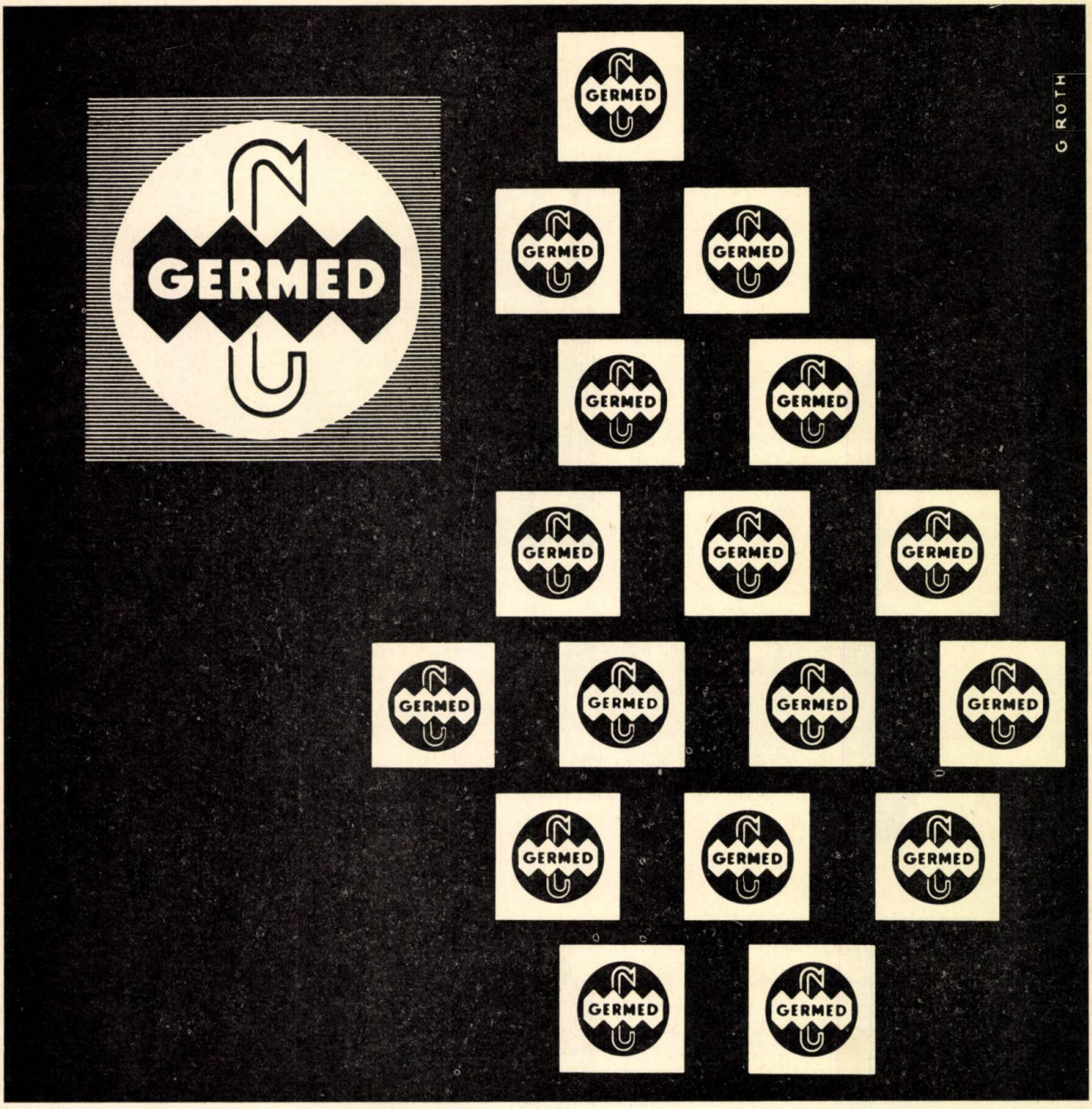
SUMITOMO SHOJI KAISHA, LTD.
15, 5-chome, Kitahama, Higashi-ku, Osaka, Japan
Telex: No. 522—2034 Osaka

NICHIETSU SHOJI KAISHA, LTD.
TOKYO-TATEMONO BLDG.
38, 4-chome, Kitahama, Higashi-ku, Osaka, Japan
Telex: No. 522—2419 Osaka

SHIMADZU SEISAKUSHO LTD.

Departamentul Comerțului Exterior

TOKYO OFFICE: 14—5, Uchikanda, 1-chome. Chiyoda-ku, Tokyo, Japan.
KYOTO OFFICE: 18, Nishinokyo Kuwabaracho, Nakagyo-ku, Kyoto, Japan.
Telex: No. 5422—166 SHIMADZUSAN KYO JAPAN

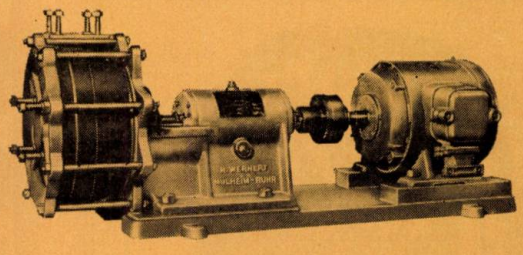


Medicamentele purtînd această marcă de fabricaţie de asociaţie provin exclusiv din Republica Democrată Germană. Acţiunea şi admisibilitatea acestor medicamente a fost verificată. Ele stau mereu în serviciul menţinerii şi stimulării sănătăţii populaţiei.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

WARENZEICHENVERBAND
PHARMAZEUTISCHER UND CHEMISCHER ERZEUGNISSE E.V.

Alegerea justă este hotărîtoare



Acest lucru este neapărat necesar cînd se pune problema transportului acizilor sau al altor substanţe agresive. Dacă se alege just materialul adecvat de execuţie în cazul transportului lichidelor, atunci pompele noastre pot deveni pompe de acid.
Pompele «Wernert» se bucură în întreaga lume de aprecierea clientelei. indicaţi substanţele de transport şi noi vă informăm dacă răşina fenolică, materialul presat Asplit, PVC, polietilena sau un alt material plastic sînt materiale rezistente pentru fabricarea pompelor de care aveţi nevoie. Puteţi avea la dispoziţie o pompă care va rezolva problemele dv.
În anul 1928 am produs prima pompă din material sintetic pentru transportul acizilor.
Din acel an fiecare pompă nouă am socotit-o ca prima pompă datorită perfecţionărilor sale continue.
De exemplu, pompa RCH 1 000.
Materialul de construcţie: polietilenă presată la presiune joasă, cu greutate moleculară mare.

Acest material se caracterizează printr-o mare rezistenţă faţă de agenţi chimici, ca şi la uzură mecanică.
Specialiştii noştri merg în pas cu dezvoltarea tehnicii.
În avantajul dv., în vederea realizării obiectivelor dv., noi vă oferim experienţa noastră. pentru reducerea cheltuielilor şi creşterea randamentului.
Vă rugăm să ne scrieţi şi vă vom informa asupra tuturor nelămuririlor dv.

Aveţi probleme din cauza acizilor?

FOLOSIŢI POMPELE WERNERT

A. WERNERT & Co K.G. 433 — MÜLHEIM (RUHR)

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

nünchritzer silikone

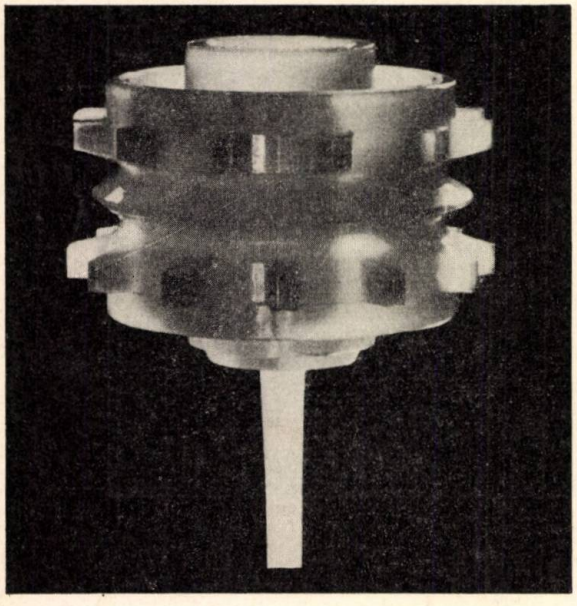
silikontrennmittel

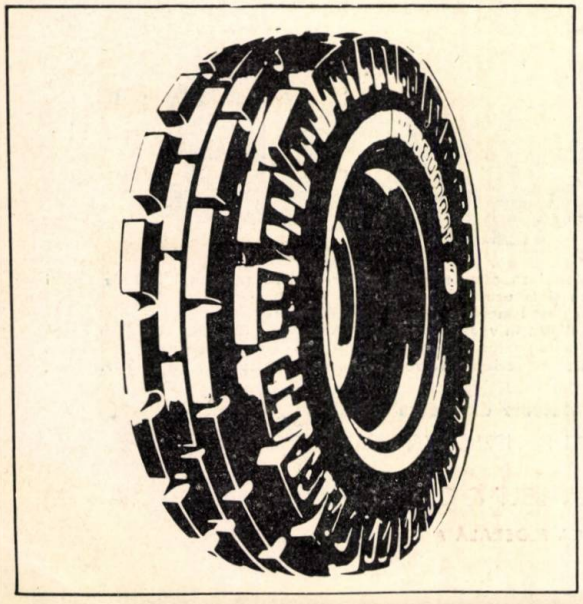
VEB CHEMIEWERK NÜNCHRITZ

8401 Nünchritz. Kreis Riesa
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Informații de export oferă:

PETROLEXPORT
BUKAREST
Bd. Gheorghe Gheorghiu-Dej 42





SUBSTANȚE SILICONICE DE SEPARARE

O GARANȚIE PENTRU SCOATEREA IREPROȘABILĂ A PIESELOR TURNATE DIN FORME

Pentru industria de prelucrare a materialelor plastice și cauciuc livrăm în special următoarele tipuri:

Uleiuri siliconice NMI
(denumirea anterioară uleiuri siliconice MO)

Emulsie de ulei siliconic NE5
(denumirea anterioară MOE 60/T)

Soluție de ulei siliconic NM 50
(denumirea anterioară OEL 6014)

Spray siliconic
(denumirea anterioară Spray siliconic 200/T)

Unsori siliconice NP 13
(denumirea anterioară F 4203 F)

Substanțele noastre de separare și scoatere a pieselor din forme prezintă caracteristici și avantaje deosebite

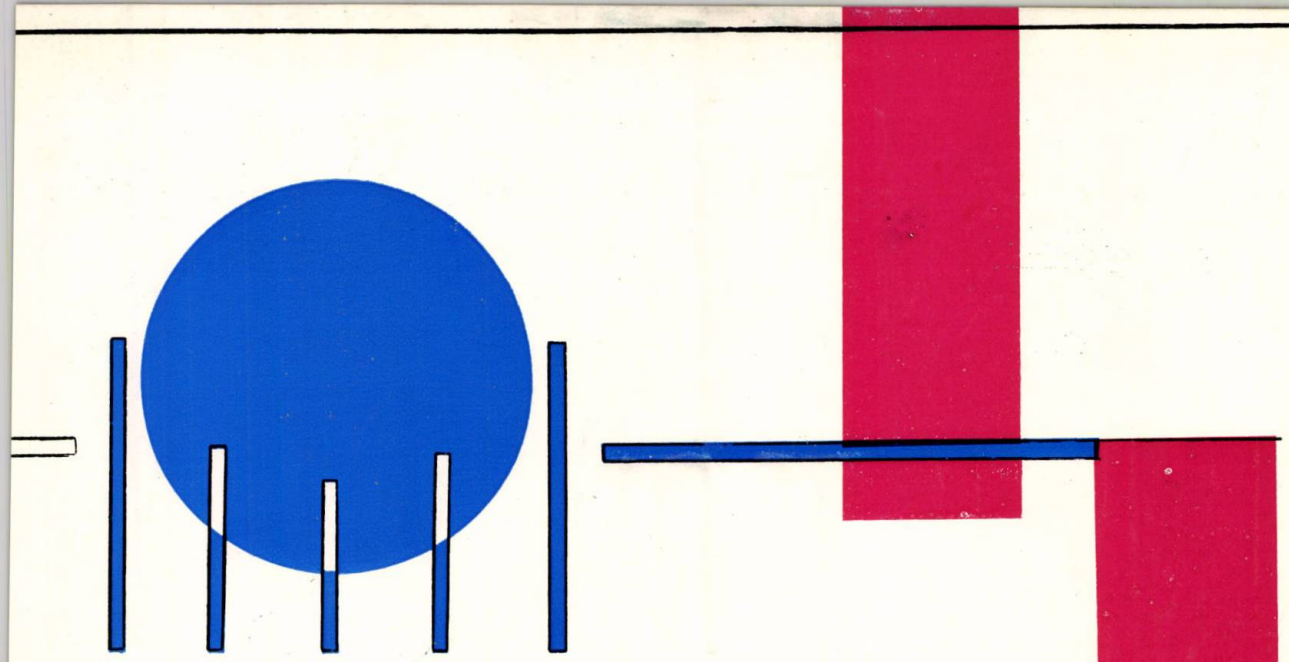
Printr-o singură aplicare se asigură mai multe scoateri din forme

Și în cazul unor suprafețe cu profile complicate se asigură acoperirea cu un strat de ulei

Piesele turnate se desprind cu ușurință din formă
Forma de presat rămîne intactă și curată

SE LUCREAZĂ RAȚIONAL
PROCESUL TEHNOLOGIC ESTE ÎMBUNĂTĂȚIT
ȘI PRODUCȚIA CREȘTE

1883

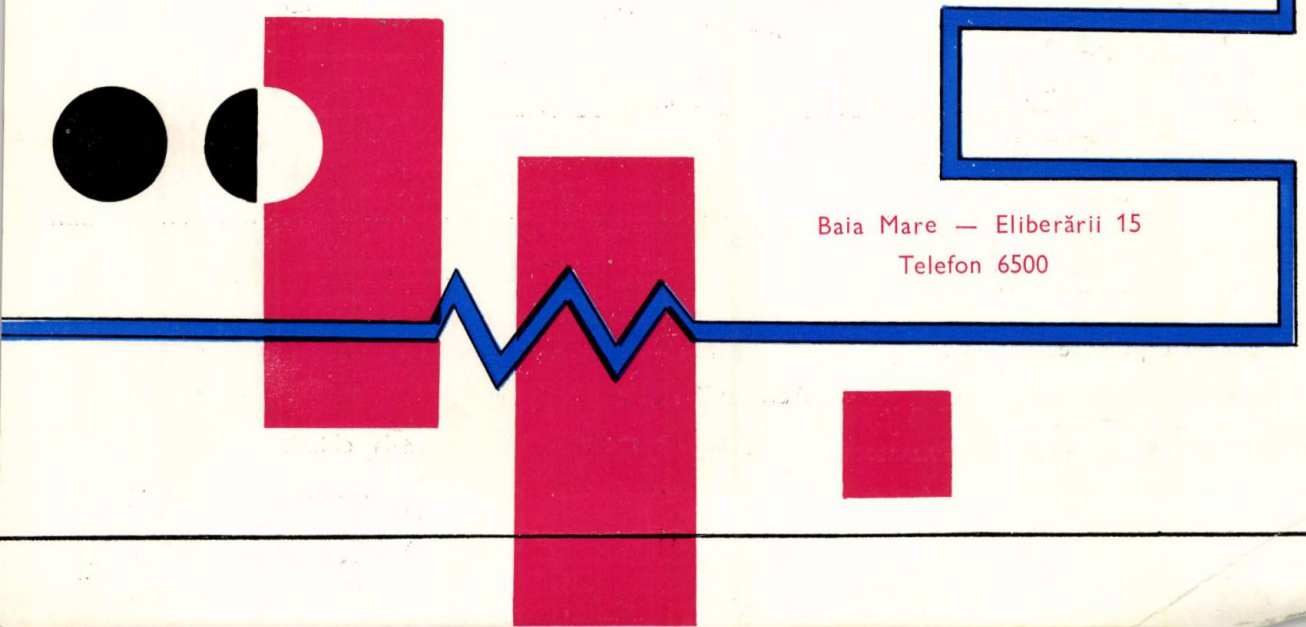


COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"

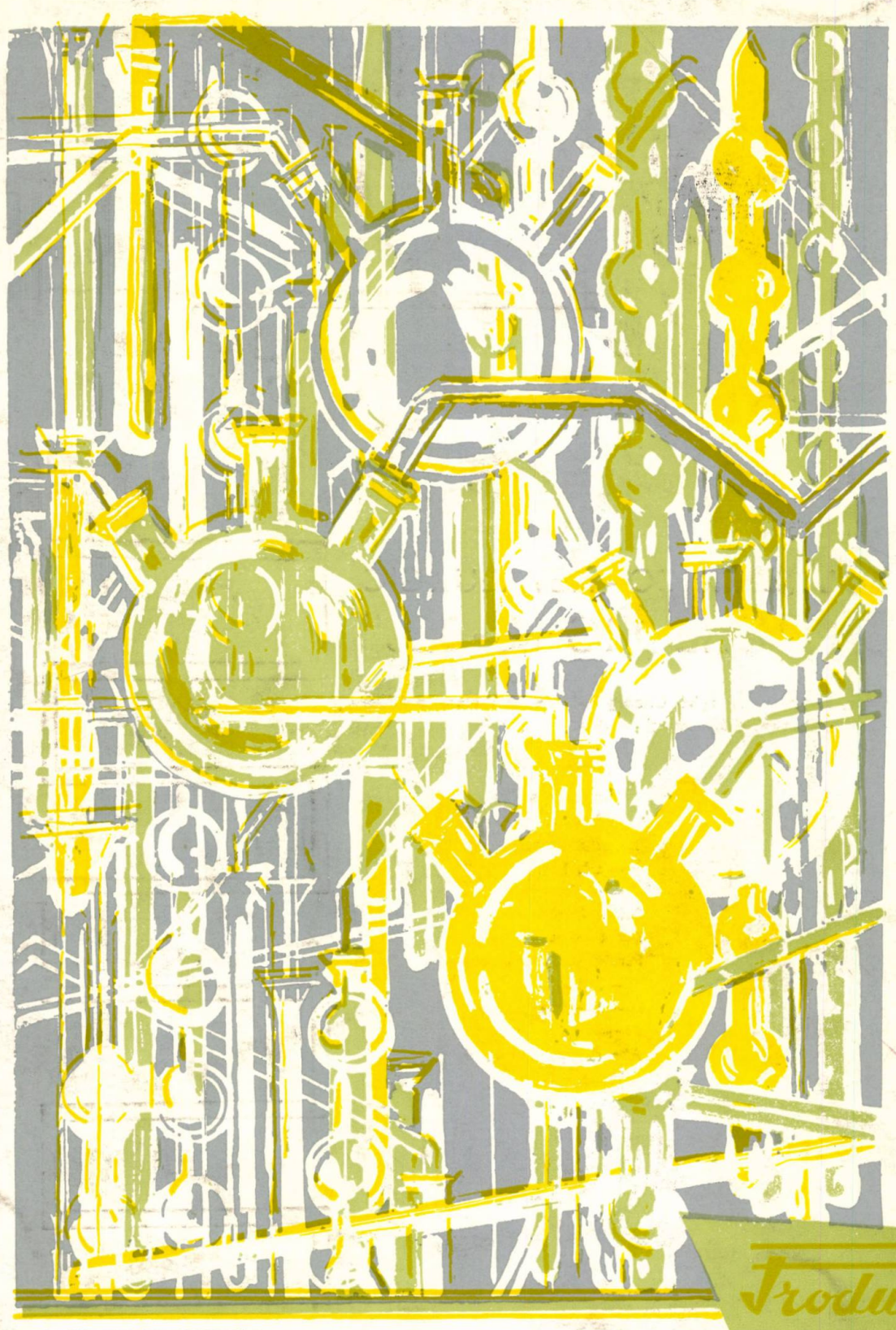
Combinatul chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » Baia Mare produce pentru industria electrotehnică, chimică, alimentară şi construcţii :

Cupru electrolitic
Ţevi de plumb
Table de plumb
Seleniu pur pentru redresoare
Pulbere de cupru
Litargă selecţionată
Miniu de plumb
— non — setting
— fin — divizat
Acid sulfuric contact
Acid clorsulfonic
Bioxid de sulf lichefiat

Bicromat de sodiu
Anhidridă cromică
Tiosulfat de sodiu
— cal. I
— uz fotografic
Sulfat de zinc
Sulfat de magneziu
Pămînturi decolorante
— sondafin
— bamarin
Fozocrezol
Abrazivi pe suport de pînză şi hîrtie



Baia Mare — Eliberării 15
Telefon 6500



UZINA
SUPERFOSF
ȘI
ACID SULFU

NĂVODARI

Produce

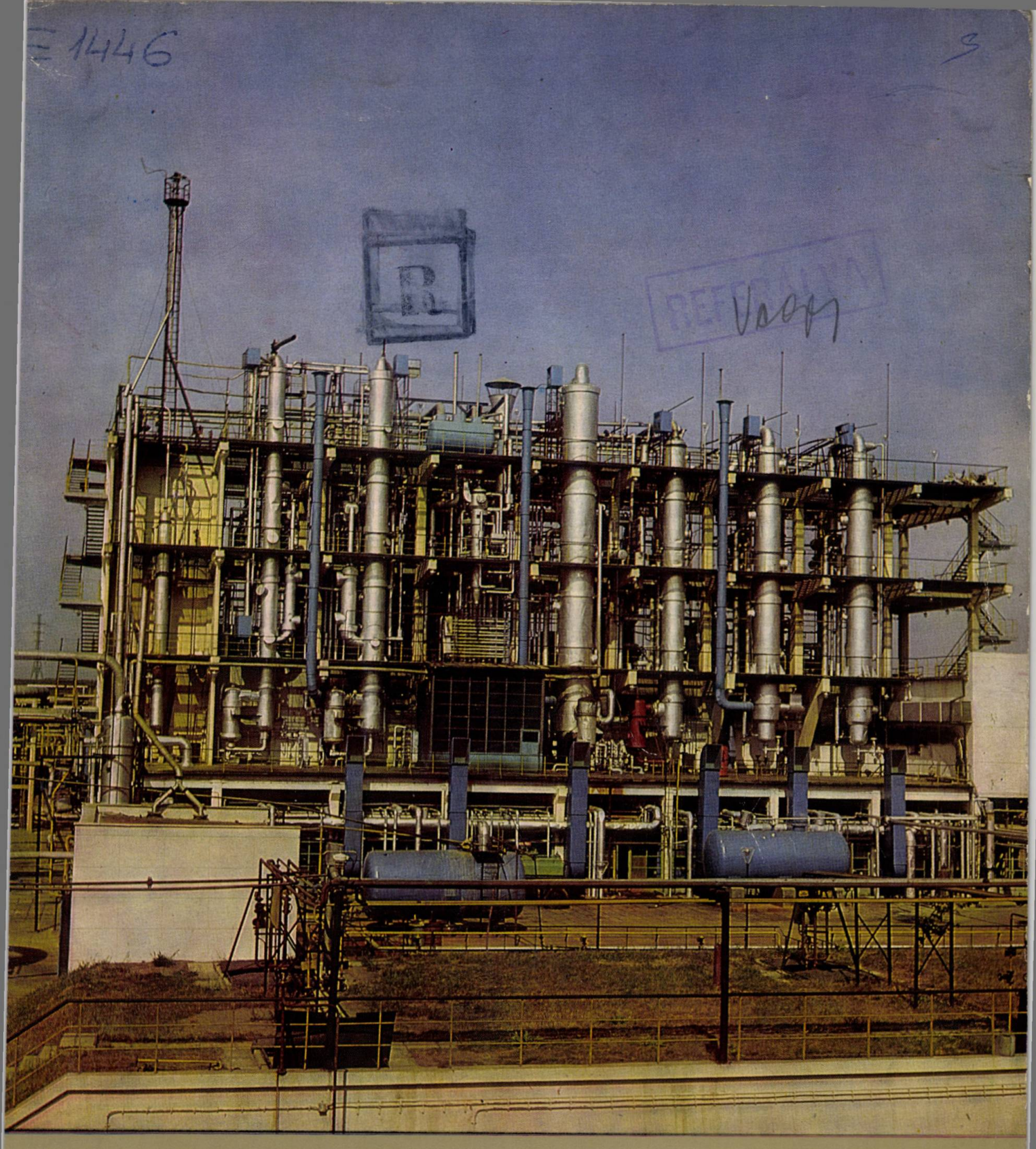
PENTRU AGRICULTURĂ:

Superfosfat pulbere
Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

Acid sulfuric
Acid sulfuric chimic pur
Fluosilicat de sodiu
Fluorură de sodiu
Acid fluosilicic 20%
Utilaj chimic

E 1446



REVISTA DE CHIMIE

6
IUNIE 1967
Vol. 18 p. 320—384
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

produce:

— oxigen tehnic:
tip 99 min. 99% vol. oxigen
tip 98 min. 98% vol. oxigen
tip 97 min. 97% vol. oxigen

— azot comprimat:
calitatea I — min. 99,8% vol. azot
calitatea II — min. 97,5% vol. azot

— amoniac tehnic:
calitatea I — min. 99,8% amoniac
calitatea II — min. 99,6% amoniac

— ape amoniacale:
tip 25 — min. 25% amoniac
tip 20 — min. 20% amoniac

— azotat amoniu: îngrășământ agricol granulat, conținut în azot: min. 34,5%
umiditate: max. 1,%

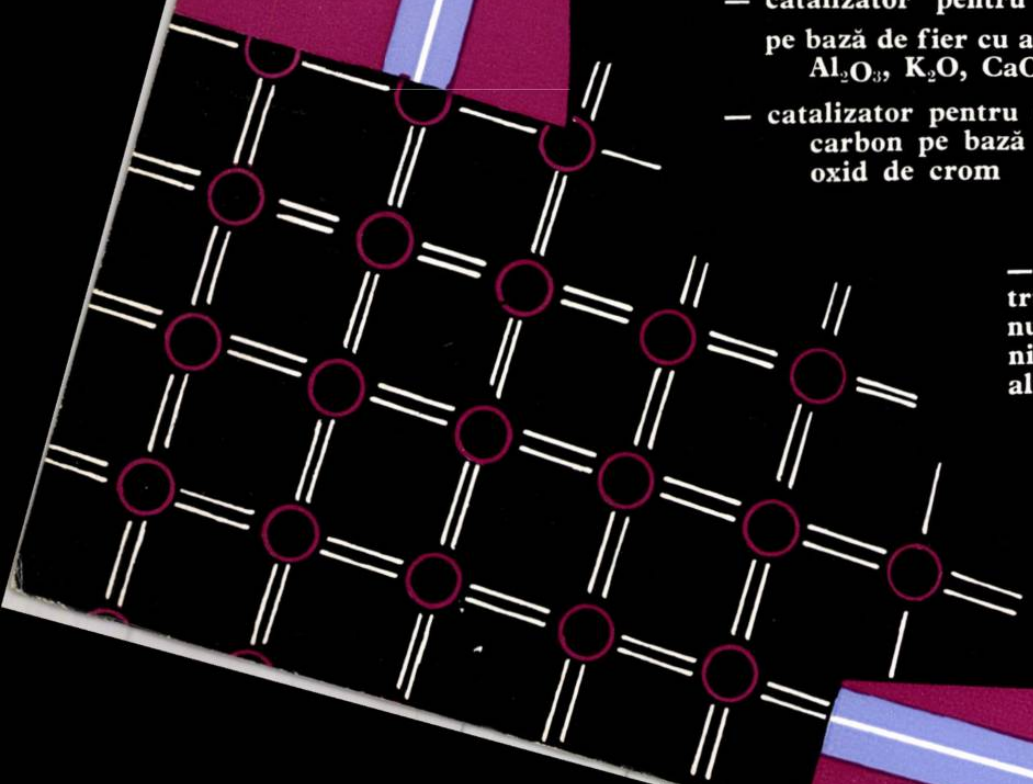
— uree granulată îngrășământ
tip I min. 46% azotat

— uree furajeră
tip II min. 46% azot

— uree tehnică
tip III 46% azot

— catalizator pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adausuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2.

— catalizator pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom



— catalizator pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de aluminiu.

E 1446

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

Cuprins

I. ANDONE 321—323 — Unele aspecte privind organizarea științifică a locurilor de muncă din întreprinderile industriei chimice. Mijloacele de muncă

D. ZĂVOIANU și A. MORI 324—328 — Cercetări asupra hidrolizei nitrililor. Hidroliza alcalină a unor primari alchilidenfenilacetonitrili

R. STOICA, B. ALBRECHT și A. CORNILESCU 329—331 — Unele aspecte privind proprietățile alcoolilor $C_1 - C_5$ polietoxilați

D. MARCUS 332—335 — Cercetări privind deferizarea unor diatomite și calitățile produselor obținute

E. IONESCU, L. CRISTESCU și GH. CHIRIȚĂ 336—341 — Posibilitatea producerii superfosfatului concentrat în instalații existente de superfosfat simplu

S. TRESTIANU 342—347 — Aplicațiile spectrometriei Mössbauer în chimie

N. HODOȘ și H. STURM 348—351 — Soluții noi în depozitarea gazelor lichefiate în unitățile petrochimice. Depozitarea criogenică a etilenei

F. GOTHARD, S. POPESCU, S. KATZ, TH. DRAGOMIRESCU M. BÎREA, R. RUSU și C. GROZEA 352—354 — Sinteza și aplicațiile unor site moleculare. Stabilirea compoziției chimice și a capacității de sorbție a unor site moleculare de 4 Å obținute din caolin

M. SÎRBU și V. TUCĂ 355—359 — Dispozitiv de reglare programată a temperaturii într-un cuptor electric în limitele 30—500°C

T. ȘIȘMAN și I. MAHLIS 360—364 — Folosirea schimbătorilor de ioni la obținerea unor protide utilizate în terapeutică

A. ZUDA și I. JITEA 365—366 — Dozarea oxidului de aluminiu din pulberea de aluminiu

P. TOMI și E. IUONAȘ 367—368 — Separarea prin cromatografie de repartiție a produselor de reacție de la oxidarea catalitică a etilenei

SCURTE COMUNICĂRI

G. NICOLAU, I. BĂDILESCU și C. DRAGOȘ 369 — Compuși de incluziune ai ureei și tioureei cu substanțe cu acțiune ierbicidă

I. AL. CRIȘAN și E. BERCEA 370 — Titrarea amestecului de fier (III), cobalt (II) și aluminiu (III) cu complexon III

CRONICĂ

M. PETROVAN 370—372 — Societăți științifice românești în secolul al XIX-lea

NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE 373

DOCUMENTARE 374—382

INFORMAȚII ECONOMICE 383

CĂRȚI NOI 384

COMITETUL DE REDACȚIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperta I reprezintă Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Cheorghe Gheorghiu-Dej. Aspecte de la Fabrica de fenol-acetonă.

The picture on cover:

The synthetic rubber and petrochemical products Combine from the town Gheorghe Gheorghiu-Dej. Aspects from the phenol-acetone plant.

Снимок на первой обложке:

Комбинат синтетического каучука и нефтехимических продуктов в г. Г. Георгиу-Деж. Вид фабрики фенол-ацетона.

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

PLASTICS MADE IN ROMANI

according to the latest proceedings of world techniq

- polyvinyl chloride (obtained by polymerizati either in emulsion or in suspension)
- polystyrene for general use and high impact
- polyethylene by high pressure polymerization
- phenoplaste and aminoplaste moulding powd for general use
- Novolac
- tribasic lead sulphate (stabilizer for polyvinylchl ride)

Exporters:

CHIMIMPORT

Bucharest – Romania

10, Republicii Blvd. P.O.B. 525 ✧ Telephone: 16.06.3
Telex: 184 and 185 ✧ Cables: CHIMIMPORT – Buchare

For prompt information apply to the Romanian Tra Representation

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

CONTENTS

I. ANDONE

Some aspects concerning scientific organisation of the working place in enterprises of chemical industry. The working means 321

D. ZĂVOIANU and A. MORI,

Researches concerning the nitryl hydrolisis. The alkaline hydrolysis of some primary alkylidenphenylacetonytrils 324

R. STOICA, B. ALBRECHT and A. CORNILESCU

Some aspects concerning the properties of polyetoxilated $C_1 - C_5$ alcohols 329

D. MARCUS,

Research work regarding the deferrization os some diatomites and the qualities of the products obtained..... 332

E. IONESCU, L. CRISTESCU and GH. CHIRIȚĂ,

The possibility of producing concentrated superphosphate in the existing simple superphosphate plants..... 336

S. TRESTIANU,

The applications of the Mössbauerspec-5 trometry in chemistry 342

N. HODOȘ and H. STURM,

Some new solutions for the storing of liquefied gases in petrochemical units. The cryogenic storage of ethylene..... 348

F. GOTHARD, S. POPESCU, S. KATZ, TH. DRAGOMIRESCU, M. BÎREA, R. RUSU and C. GROZEA,

The synthesis and applications of some molecular sieves 352

M. SÎRBU and V. TUCĂ,

A device for the programmed adjustment of temperature in an electric furnace between 30 and 500°C 355

T. ȘIȘMAN and I. MAHLIS,

The utilization of ion exchangers for obtaining some protides used in therapeutics 360

A. ZUDA and I. JITEA,

The determination of the aluminium oxide from the aluminium powder..... 365

P. TOMI and E. IUONAȘ,

The separation by distribution chromatography of the reaction products from the catalytic oxidation of ethylene..... 367

BRIEF REPORTS

G. NICOLAU, I. BĂDILESCU and C. DRAGOȘ,

Inclusion compounds of urea and thiourea with herbicidal substances 369

I. AL. CRIȘAN and E. BERCEA

Titration of the mixture of Iron(III), Cobalt (II) and Aluminium (III) with complexon III 370

CHRONICLE 370

DOCUMENTATION 374

ECONOMIC INFORMATIONS 383

NEW BOOKS 384

D. Zăvoianu and A. Mori: **Researches concerning the nitryl hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some primary alkylidenphenilacetonytrils**

By following the influence of a double alpha bond in the substituted phenylacetonytrils on the alkaline hydrolysis constants it was found that they have higher values and lower activation energies than in the case of corresponding saturated nitryls. The corresponding values of the activation enthropies and enthalpies are also calculated.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 324
D.C. 542.938:547.564'292'239'2

R. Soitca, B. Albrecht and A. Cornilescu: **Some aspects concerning the properties of polyetoxilated $C_1 - C_5$ alcohols**

This paper presents the main physical and chemical characteristics of the $C_1 - C_5$ polyetoxilated alcohols with 2, 4 and 6 oxiethylenic groups. It has been found from the analysis of the main characteristics as related to the utilization value of the products that from the viewpoint of the superficial tensions, the polyetoxilated $C_1 - C_5$ alcohols are somewhat more active than the corresponding none-toxilated terms without ranging however with the typical surfactants. On the other side, the vapour tensions of the etoxilated products strongly decrease determining slight volatilization losses. Consequently, the $C_1 - C_5$ alcohols polyetoxilated at a low etoxilation degree present considerable advantages as compared to the non-etoxilated ones especially in respect of volatility.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 329
D.C. 547.261/265

D. Marcus: **Research work regarding the deferrization of some diatomites and the qualities of the products obtained**

The results obtained from the deferrization by dry and moist process of some strongly polluted diatomitic deposits are compared.
The qualitative superiority of the products obtained by treatment with acid under pressure has been confirmed by comparing them with well-known foreign products in a study concerning the possibility of purifying the residual waters from the fabrication of -naphtol.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 332
D.C. 553.625

E. Ionescu, L. Cristescu and Gh. Chiriță: **The possibility of producing concentrated superphosphate in the existing simple superphosphate plants**

Some pilot- and industrial-scale tests have been carried out in continuously working Standard -Moritz plants in order to obtain concentrated superphosphate. As raw materials were used the concentrated phosphoric acid obtained by moist process and a phosphatic rock of two types: apatite concentrate from Kola and phosphorite from Israel.
The results obtained confirmed the possibility of producing concentrated superphosphate with physical and chemical characteristics and decomposition degrees comparable to those of the current world production.
The preliminary economic estimations also confirm the utility of such changes in the production trends.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 336
D.C. 661.632.2

S. Trestianu: **The applications of the Mössbauer spectrometry in chemistry**

The paper briefly presents the principles of the Mössbauer spectrometry and the informations that can be obtained by applying the method to the study of chemical compounds. The first part describes the qualitative theory of the Mössbauer effect, whereas the second part deals with its chemical applications. The correlation of the characteristic magnitudes from the Mössbauer spectrum (chemical displacement, electrical scission from the quadripole and the hyperfine magnetic structure) with the structure of the compound investigated is thus followed. The working principle of spectrometers is also explained.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 342
D.C. 535.322:543.42:66

N. Hodoș and H. Sturm: **New solutions for storing liquefied gases in petrochemical units. The cryogenic storing of ethylene**

The paper describes some modern solutions for storing liquefied gases in the petrochemical units. Some information is given concerning the diesigning and constructive principles of such tanks.
The items discussed in greater detail are the ethylene storing, the different types of tanks and especially the cryogenic storing of ethylene. Other aspects analysed are the technological scheme of such storing systems, the shape, building material and insulating system of cryogenic tanks.
The ethylene cryogenic storing system which will be used at the Pitești Petrochemical Combine is also pointed out.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 348
D.C. 661.715.332.004.4

F. Gothard, S. Popescu, S. Katz, Th. Dragomirescu, M. Bîrea, R. Rusu, C. Grozea: **The sinthesis and applications of some molecular sieves. Note 8. The establishment of the chemical composition and sorption capacity of some molecular sieves of4 Å obtained from kaolin**

The results are given of studies concerning the influence of liquid water on the sorption capacity and chemical composition of molecular sieves of 4 Å synthetized from kaolin on the basis of the Romanian granulation method without binder addition. The results obtained as concerning the equilibrium of pH with water, the stability of the chemical composition and of the sorption capacity of the industrial charges produced from these molecular sieves agree with the data supplied by the literature for the Å – type molecular sieves and the determinations made by means of foreign molecular sieve tests.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 352
D.C. 661.183.6

СОДЕРЖАНИЕ

И. АНДОНЕ,
Некоторые аспекты относитель но научной организацин мест работы из химическнх предприях. Средства заботы 321

Д. ЗЭВОЯНУ и А. МОРИ
Исследования по гидролизу нитрилов. Щелочной гидролиз ряда первичных алкилиденифенилоацетонитрилов 324

Р. СТОЙКА, Б. АЛБРЕХТ и А. КОРНИЛЕСКУ
Ряд аспектов относительно свойств полиэтоксиловых алкоголей C_1—C_5 329

Д. МАРКУС
Исследования относительно обезжелезывания ряда диатомитов и качество полученных продуктов 332

Е. ИОНЕСКУ, Л. КРИСТЕСКУ и Г. КИРИЦЭ
Возможность производства концентрированного суперфосфата в существующих установках для простого суперфосфата..... 336

С. ТРЕСТИАНУ
Применение спектрометрии Мссбауера в химии..... 342

Н. ХОДОШ и Х. СТУРМ
Новые решения по хранению жидких газов в нефтехимических предприятиях. Криогеническое хранение этилена 348

Ф. ГОТАРД, С. ПОПЕСКУ, С. КАЦ, Т. ДРАГОМИРЕСКУ, М. БЫРЯ, Р. РУСУ и К. ГРОЗЯ
Синтез и применение ряда молекулярных сеток 352

М. СЫРБУ и В. ТУКЭ
Прибор по программному регулированию температуры в электрической печи в пределах 30—500°С 355

Т. ШИШМАН и И. МАХЛИС,
Исполбзование ионообменников при получении ряда протидов приетняемых в терапевтике..... 360

А. ЗУДЕ и И. ЖИТЯ
Дозирование окиси алюминия из алюминиевой пыли 365

П. ТОМИ и Е. ЮОНАШ
Отделение путем распределеительной хроматографии продуктов реакции при каталическом окислении этилена 367

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. НИКОЛАУ, и. БЭДИЛЕСКУ и К. ДРАГОШ
Составные мочевины и тиомочевины с веществами гербицидного действия 369

И. АЛ. КРИЩАН и Э. БЕРЧЕА
Титрирование смеси железа (III) кобальта (II) и алюминия (III) с комплексоном III..... 370

ХРОНИКА 370

ДОКУМЕНТАЦИЯ 374

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 383

НОВЫЕ КНИГИ 384

Д. Зэвояну и А. Мори; **Исследования по гидролизу нитрилов. Щелочный гидролиз ряда первичных алкилденифенилацетонитрилов.**

Наблюдают влияние двойной связи в альфе замещенных фенилацетонитрилов на константы щелочного гидролиза и констатируют, что они имеют большие величины и меньшие энергии по активации чем в случае соответствующих насыщенных нитрилов; расчитывают также и величины соответствующие энтропиям активации и энталпиям активации.

Rev. Chim. **18**. nr. *6, 1967*, p. 324
Д.К. *542.938*: *547.564'292'239'2*

Р. Стойка, Б. Албрехт и А. Корнилеску: **Ряд аспектов относительно свойств полиэтоксиловых алкоголей C^1—C^6.**

В этой работе описываются найболее важные физико-химические характеристики полиэтоксиловых алкоголей C^1—^5C с **2, 4, 6** оксиэтиленовыми группами. Из анализа основных характеристик в свете значения использования продуктов констатировали, что с точки зрения поверхностных напряжений полиэтоксиловые алкоголи C^1—C^5 являются более активными чем отношения неэтоксилированные соответственно, но без возможности ввести в их категорию типичных поверхностных агентов. Напряжение паров этсксилированных продуктов сильно падает, факт который приводит к пониженным потерям через испарение. В заключении, полиэтоксиловые алкоголи C^1—C^5 при малой степени этоксилирования дают большие преимущества по сравнению с неэтоксилированными в особенности с точки зрения испаряемости.

Rev. Chim. **18**, nr. *6, 1967*, p. 329
Д.К. *547.261/265*

Д. Маркус; **Исследования относительно обезжелезывания ряда диатомитов и качество полученных продуктов.**

Сравниваются результаты полученные после обезжелезывания сухим и влажным путем ряда диатомических залежей с большими примесями.
Превосходство качества продуктов полученных после обработки кислотой под давлением подтвердилось сравнением с иностранными продуктами отмеченными в работе, имеющие возможность очищать сточные воды от производства нафтола.

Rev. Chim. **18**, nr. *6, 1967*, p. 332
Д.К. *553.625*

Е. Ионеску, Л. Кристеску и Г. Кирицэ; **Возможность производства концентрированного суперфосфата в существующих установках для простого суперфосфата.**

Проводились опытные и промышленные испытания в установках с непрерывным действием Стандарт-Мориц для получения концентрированного суперфосфата. В качестве сырья использовали фосфорную концентрированную кислоту полученную влажным путем и фосфатную породу двух типов; апатитовый концентрат из Колы и фосфорит из Израеля.
Полученные результаты подтвердили возможность производства концентрированнсго суперфосфата с физико-химическими характеристиками и со степенью разложения равными тем которые имеют теперь мировое производство. Предварительные экономические подсчеты подтвердили также целесообразность такого изменения профиля производства.

Rev. Chim. **18**,, nr. *6, 1967*, p. 336
Д.К.*661.632.2*

С. Трестиану; **Применения спектрометрии Моссбауера в химии.**

В работе описываются вкратце принципы спектрометрии Моссбауера и информации которые можно получить применяя этот метод при изучении химических составных. В первой части излагается качественная теория эффекта Моссбауер, а во второй части занимаются применением его в химии. Таким образом исследуется корреляция характерных величин спектра Моссбауера химическое перемещение, электрическое расщепление квадруполом и магнитная тончайшая (структура) с структурой обследуемого составного. Излагается одновременно принцип работы спектрометров.

Rev. Chim. **18**. nr. *6, 1967*, p. 342
Д.К. *535.322.1*: *543.42:66*

Н. Ходош и Х. Стурм: **Новые решения по хранению газов в нефтехимических предприятиях. Криогеническое хранение этилена.**

Излагается современное решение по хранению жидких газов на нефтехимических предприятиях вместе с элементами для проектирования, указывая на конструктивный принцип такого рода хранилища.
В статье обсуждается подробно хранение этилена, различные роды складов, останавливаясь в особенности на криогеническом хранении этилена; обсуждается технологическая схема такого рода хранения, геометрическая форма, строительный материал и система изоляции криогенических резервуаров, указывается система криогенического хранения этилена которое будет практиковаться на нефтехимическом комбинате Питешть.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 284
Д. К. 661.715.332.004.4

Ф. Готард, С. Попеску, С. Кац, Т. Драгомиреску, М. Быря, Р. Русу, К. Грозя: **Синтез и применение ряда молекулярных сеток. Заметка 8. Определение химического состава и поглощаемости ряда молекулярных сеток в 4Å полученных из каолина.**

В работе даются данные полученные при исследовании влияния которое оказывает жидкая вода на поглощаемость и на химический состав молекулярных сеток в 4А синтетизированных из каолина на основании румынского метода гранулирования без добавки связывающего вещества. Результаты полученные в отношении ДН равновесия с водой, устойчивости химического состава и поглощаемости промышленных шихт произведенных из этих молекулярных сеток соответствуют данным указанным в литературе для сетск типа А и анализам проведенным на образцах молекулярных сеток иностранного происхождения.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967 p. 352
Д. К. 661.183.6

INHALT

I. ANDONE
Einige Aspeckte der wissenschaftlichen Organisierung der Arbeitsplätze in den Betrieben der Chemieindustrie. Arbeitsmittel 321

D. ZĂVOIANU und A. MORI
Untersuchungen über die Hydrolyse der Nitrile. Alkalische Hydrolyse einiger primären Alkylphenylazetonitrile 324

R. STOICA, B. ALBRECHT und A. CORNILESCU
Einige Aspekte in bezug auf die Eigenschaften der polyäthoxylierten Alkohole $C_1 - C_6$ 329

D. MARCUS
Untersuchungen über die Eisenabscheidung aus einigen Diatomiten und die Quailität der erzielten Erzeugnisse 332

E. IONESCU, L. CRISTESCU und GH. CHIRIȚĂ
Möglichkeiten für die Herstellung des konzentrierten Superphosphats in den bestehenden Anlagen für einfaches Superphosphat 336

S. TRESTIANU
Anwendung der Mössbauer-Spektrometrie in der Chemie 342

N. HODOȘ und H. STURM
Neue Lösungen für die Lagerung der verflüssigten Gase in den petrochemischen Einheiten. Kryogene Lagerung des Äthylens 348

F. GOTHARD, S. POPESCU, S. KATZ, TH DRAGOMIRESCU, M. BÎREA, R. RUSU und C. GROZEA
Synthese und Anwendung einiger Molekularsiebe 352

M. SÎRBU und V. TUCĂ
Programmgesteuerter Temperaturregler für einen Elektroofen für den Bereich von 30—500°C 355

T. SISMAN and I. MAHLIS,
Die Verwendung der Ionenaustauscher für die Herstellung der Protide, die in der Therapeutik verwendet werden.... 360

A. ZUDA und I. JTEA,
Die Bestimmung von Aluminiumoxyd im Aluminiumpulver 365

P. TOMI und E. IUONAȘ,
Trennung durch Verteilungschromatographie der Reaktionsprodukte der katalytischen Äthylenoxydation 367

KURZBERICHTE

G. NICOLAU, I. BĂDILESCU und C. DRAGOȘ
Einschlussverbindungen des Harnstoffs und Thioharnstoffe mit Unkrautvernichtungswirkung 369

I. Al. CRIȘAN und E. BERCEA
Die Titrierung des Gemisches aus Eisen (III), Kobalt (II) und Aluminium (III) mit Komplexon III 370

CHRONIK 370

DOKUMENTATION 374

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 383

NEUE BÜCHER 384

D. Zăvoianu und A. Mori: **Untersuchungen über die Hydrolyse der Nitrile. Alkalische Hydrolyse einiger primären Alkylphenylazetonitrile.**

Die Verfasser untersuchen den Einfluss einer Doppelbindung in Alpha bei substituierten Phenylazetonitrilen auf die Konstanten der alkalischen Hydrolyse und stellen fest, dass diese höherere Werte und geringere Aktivierungsenergienen aufweisen als die entsprechenden gesättigten Nitrile. Es werden ferner die entsprechenden Werte der Aktivierungsentropien und Aktivierungsenthalpien berechnet-

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 324
D.K. 542.938:547.564'292'239'2

R. Stoica, B. Albrecht und A. Cornilescu: **Einige Aspekte in bezug auf die Eigen schaften der polyäthoxylierten Alkohole $C_1 — C_5$**

Im vorliegenden Aufsatz werden die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der polyäthoxylierten Alkohole $C_1 - C_5$ mit zwei, vier oder sechs Oxyäthylengruppen dargelegt. Analysiert man vom Standpunkt des Nutzungswerts die Haupteigenschaften der Erzeugnisse, kann man feststellen dass die polyäthoxylierten Alkohole $C_1 - C_5$, was die Oberflächenspannung betrifft, etwas aktiver als die nicht entsprechend äthoxylierten Glieder sind, ohne jedoch in die Kategorie der typischen oberflächenaktiven Stoffe eingestuft zu werden. Hingegen fällt die Dampfspannung der äthoxylierten Verbindungen ab, wodurch geringe Verluste durch Verflüchtigung bedingt sind. Die polyäthoxylierten Alkohole $C_1 - C_5$ mit einem niedrigeren Äthoxylierungsgrad weisen demnach, vor allem vom Standpunkt der Verflüchtigung, grössere Vorteile als die nichtäthoxylierten Erzeugnisse auf.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 329
D.K. 547.262/265

D. Marcus: **Untersuchungen über die Eisenabscheidung aus einigen Dietomiten und die Qualität der erzielten Erzeugnisse.**

Es werden die Ergebnisse der Eisenabscheidung im Trocken -und Nassverfahren aus einigen stark verunreinigten Diatomitvorkommen verglichen.
Die qualitative Überlegenheit der nach einer Säurebehandlung unter Druck erzielten Erzeugnisse wurden durch einen Vergleich mit entsprechenden ausländischen Erzeugnissen bestätigt.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 332
D.K. 553.625

E. Ionescu, L. Cristescu und Gh. Chiriță: **Möglichkeiten für die Herstellung dekonzentrierten Suprerphosphats in den bestehenden Anlagen für einfaches Superphosphat**

In Standard-Moritz-Anlagen mit kontinuierlichen Betrieb wurden experimentelle und industrielle Versuche zur Herstellung des konzentrierten Superphosphats vorgenommen. Als Rohstoff diente im Nassverfahren gewonnene konzentrierte Phosphorsäure und zwei Arten von Phosphaterzen: Kola-Apatitkonzentrat und Phospharit aus dem Israel.
Die erzielten Ergebnisse bestätigten die Möglichkeit, auf diese Art konzentriertes Superphosphat mit physikalischen und chemischen Eigenschaften und Zersetzungsgraden zu erzeugen, die mit den zur Zeit auf Weltebene erzeugten Verbindungen verglichen werden können.
Die vorläufigen wirtschaftlichen Einschätzungen bestätigen ebenfalls die Nützlichkeit einer solchen Änderung im Produktionsprofil.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 336
D.K. 661.632.2

S. Trestianu: **Anwendungen der Mössbauer Spektrometrie in der Chemie**

Im Aufsatz werden kurz die Prinzipien der Mössbauer Spektrometrie und die Ergebnisse dargelegt die durch die Anwendung dieses Verfahrens bei der Untersuchung der chemischen Verbindungen erzielt werden können. Im ersten Teil wird die Qualitativtheorie des Mössbauer-Effekts und im zweiten Teil die chemischen Anwendungen desselben dargelegt. Auf diese Weise wird die Korrelation der charakteristischen Grössen im Mössbauer-Spektrum (chemische Verlagerung, elektrische Vierpolspaltung und magnetische Hyperfeinstruktur) mit der Struktur der untersuchten Verbindung verfolgt. Es wird ferner das Arbeitsprinzip der Spektrometer beschrieben.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 342
D.K. 535.322: 543.42:66

N. Hodoș und H. Sturm: **Neue Lösungen für die Lagerung der verflüssigten Gase in den petrochemischen Einheiten. Kryogene Lagerung des Äthylens.**

Es wird ein modernes Verfahren zur Lagerung der verflüssigten Gase in den petrochemischen Einheiten, die entsprechenden Entwurfselemente und das konstruktive Prinzip einer solchen Lagervorrichtung dargelegt.
In eingehenderer Weise wird die Lagerung des Äthylens und die verschiedenen Lagervorrichtungen beschrieben, wobei in besonderer Weise die Kaltlagerung des Äthylens behandelt wird. Im Aufsatz wird das technologische Schema einer solchen Lagerung, die geometrische Form, der Baustoff und das Isolationssystem der Kältebehälter dargelegt und das System der Kaltlagerung des Äthylens beschrieben, das im Petrochmischen Kombinat Pitești eingeführt wird.

Rev. Chim. 18, nr. 6 1967, p. 348
D.K. 661.715. 332. 004.

F. Gothard, S. Popescu, S. Katz, Th. Dragomirescu, M. Birea C. Grozea R. Rusu, und:**Synthese und Verwendung einiger Molekularsiebe. 8. Notiz. Die Bestimmung der chemischen Zusammen-setzung und der Saugwirkung einiger Molekularsiebe von 4 Å aus Kaolin**

Im Aufsatz werden die Forschungsdaten in bezug auf den Einfluss des Wassers auf die Saugwirkung der Molekularsiebe von 4 Å dargelegt, die auf Grund des rumänischen Körnungsverfahrens ohne Bindemittelzusatz aus Kaolin synthetisiert wurden. Die erzielten Ergebnisse, was das *p*H des Wassergleichgewichts, die Stabilität der chemischen Zusammensetzung und der Saugwirkung, der aus diesen Molekularsieben erzeugten Industriechargen betrifft, stimmen mit den in der Literatur für Molekularsiebe der Type A angeführten Daten und mit den an ausländischen Molekularsieben vorgenommenen Proben überein.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 352
D.K. 661-183.6

SOMMAIRE

I. ANDONE

Certains aspects sur l'organisation scientifique des abroid de travail dans l'entreprises de l'industrie chimique. .. 321

D. ZĂVOIANU et A. MORI,

Recherches sur l'hydrolyse des nitryles. L'hydrolise alcaline de certains alkylidenphénylacétonitryles 324

R. STOICA, B. ALBRECHT et A. CORNILESCU,

Certains aspects des propriétés des alcools $C_1 - C_5$ polyéthoxylés 329

D. MARCUS,

Recherches sur la déferrisation de certains diatomites et les qualités des produits obtenus 332

E. IONESCU, L. CRISTESCU et GH. CHIRIȚĂ.

La possibilité de produire le superphosphate concentré dans les installations pour superphosphate simple existantes 336

S. TRESTIANU,

Les applications de la spectrométrie Mössbauer en chimie..... 342

N. HODOȘ et H. STURM,

Solutions nouvelles pour le stockage des gaz liquéfiés dans les unités pétrochimiques. 348

F. GOTHARD, S. POPESCU, S. KATZ, TH. DRAGOMIRESCU, M. BÎREA, R. RUSU et C. GROZEA,

La synthèse et les applications de certains tamis moléculaires 352

M. SÎRBU et V. TUCĂ,

Dispositif de réglage à programme de la température dans une four électrique dans les limites de 30 à 500°C..... 355

I. ȘIȘMAN et I. MAHLIS,

L'utilisation des échangeurs d'ions dans l'obtention de quelques protéides utilisées en thérapeutique 360

A. ZUDA et I. JITEA,

Dosage de l'oxyde d'aluminium dans de la poudre d'aluminium 365

P. TOMI et E. IUONAȘ,

Séparation par chromatographie de partition des produits de réaction de l'oxydation catalytique de l'éthylène..... 367

BRÈVES COMMUNICATIONS
G. NICOLAU, I. BĂDILESCU et C. DRAGOȘ,

Des composés d'inclusion de l'urée et de la thyourée avec des substances à action herbicides 369

I. AL. CRIȘAN et E. BERCEA

Le titrage de melange de fer (III), cobalt (II), aluminium (III) avec de complexon III 370

CHRONIQUE 370

DOCUMENTATION 374

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 383

LIVRES NOUVEAUX 384

D. Zăvoianu et A. Mori: **Recherches sur l'hydrolyse des nitryles. L'hydrolyse alcaline de certains alkylidenphénylacétonitryles primaires**

Les auteurs étudient l'influence d'une double liaison en position alpha chez les phénylacétonitryle, substitués sur les constantes d'hydrolyse alcaline et constatent que celles-ci ont des valeurs plus grandes et des énergies d'activation plus petites par rapport aux nitryles saturés correspondants; les valeurs correspondantes des entropies et des enthalpies d'activation sont calculées aussi.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 324
C.D. 542.938: 547.564'292'239'2

R. Stoica, B. Albrecht et A. Cornilescu: **Certains aspects des propriétés des alcools polyéthoxylés en $C_1 - C_5$**

Dans cet article on présente les plus importantes caractéristiques physico-Chimiques des alcools $C_1 - C_5$ polyéthoxylés avec 2, 4, 6 groupes oxyéthyléniques. De l'analyse des principales propriétés liées à la valeur d'utilisation de ces produits il ressort que, du point de vue des tensions superficielles, les alcools $C_1 - C_5$ polyéthoxylés sont un peu plus actifs que les termes non-éthoxylés correspondants, sans toutefois pouvoir être rangés dans la catégorie des agents de surface typiques. Par contre, les tensions de vapeurs des produits éthoxylés diminuent fortement ce qui entraine de faibles pertes par volatilisation. En conséquence, les alcools $C_1 - C_5$ polyéthoxylés à un faible degré d'éthoxylation offrent de grands avantages par rapport à ceux non-éthoxylés, spécialement sous l'aspect de la volatilité

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 329
C.D. 547.261/265

D. Marcus: **Recherches sur la déférrisation de certains diatomites et les qualités des produits obtenus**

L'auteur compose les résultats obtenus par la déferrisation à sec et la déferrisation humide de certains gisements diatomiques fortement impurifiés.
La supériorité de la qualité des produits obtenus par traitement à l'acide sous pression a été confirmée par comparaison avec les produits étrangers appréciés dans l'étude sur la possibilité d'épurer les eaux résiduelles provenant de la fabrication du -naphtol.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 332
C.D. 553.625

E. Ionescu, L. Cristescu et Gh. Chiriță: **La possibilité de produire le superphosphate concentré dans les installations pour superphosphate simple existantes**

Pour l'obtention du superphosphate concentré on a effectué des essais pilote et industriels dans des installations à fonctionnement continu Standard-Moritz. On a utilisé comme matières premières l'acide phosphorique concentré obtenu par voie humide et de la roche phosphatique de deux types: concentré d'apatite de Kola et phosphorite d'Israël. Les résultats de ces essais ont confirmé la possibilité de la production de superphosphate concentré ayant des caractéristiques physico-chimiques et des degrés de décomposition comparables à ceux de la production mondiale courante. Les appréciations économiques préliminaires confirment aussi l'utilité d'un pareil changement du profil de la production.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 336
C.D. 661.632.2

S. Trestianu: **Les applications de la spectrométrie Mössbauer en chimie**

L'auteur fait une présentation succinte des principes de la spectrométrie Mössbauer et des informations que l'on peut obtenir par l'application de cette méthode à l'étude des corps chimiques. Dans la première partie de l'article, on expose la théorie qualitative de l'effect Mössbauer, la seconde étant consacrée aux applications chimiques. L'auteur étudie ainsi la corrélation entre les valeurs caractérsitiques du spectre Mössbauer (déplacement chimique, scission électrique de quadrupôle, structure magnétique hiperfine) et la structure du corps investigué. Il expose aussi le principe de fonctionnement des spectromètres.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 342
C.D. 535.322.1: 543.42:66

N. Hodoș et H. Sturm: **Nouvelles solutions pour le stockage des gaz liquéfiés dans les unités pétrochimiques. Le stockage cryogénique de l'éthylène**

On présente des solutions modernes pour le stockage des gaz liquéfiés dans les unités pétrochimiques, avec des indications concernant l'etablissements des projets et les principes constructifs de pareils dépots. L'article discute plus en détail le stockage de l'éthylène et les différents types de dépôts, insistant notamment sur le stockage cryogénique de l'éthylène. On présente également les schema technologiques de ces stockages, la forme géométrique, le matériel de construction et le système d'isolation des réservoirs cryogéniques. On indique en conclusion le système qui sera utilisé pour le stockage cryogénique de l'éthylène au Combinat Pétrochimique de Pitești.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 348.
C.D. 661.715.332.004.4

Fr. Gothard, S. Popescu, S. Katz, Th. Dragomirescu, M. Birea R. Rusu, C. Grozea: **La synthèse et les applications de certains tamis moléculaires. Note 8. L'établissement de la composition chimique et de la capacité de sorption de certains tamis moléculaires de 4 Å obtenus du kaolin**

L'article présente les résultats des études éffectués en vue de déterminer l'influence de l'eau liquide sur la capacité de sorption et la composition chimique des tamis moléculaires de 4 Å synthétisés à partir du kaolin à l'aide du procédé roumain de granulation sans addition de liant. Les résultats obtenus en ce qui concerne le pH d'équilibre avec l'eau, l'établissement de la composition chimique et de la capacité de sorption des charges industrielles réalisées avec ces tamis concordent avec les données fournis par la litterature au sujet des tamis moléculaires du type A et avec les determinations effectuées sur des échantillons de tamis moléculaires de provenance étrangère.

Rev. Chim. **18**, nr. 6, 1967, p. 352
C.D. 661.183.6

I. Andone

UNELE ASPECTE PRIVIND ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A LOCURILOR DE MUNCĂ DIN ÎNTREPRINDERILE INDUSTRIEI CHIMICE. MIJLOACELE DE MUNCĂ

Revista de Chimie deschide un ciclu de articole, menite să constituie un schimb de experienţă şi informare între colectivele de specialişti care se preocupă de organizarea ştiinţifică a producţiei. Solicităm din partea cititorilor şi colaboratorilor noştri interesaţi în problemele organizării ştiinţifice a producţiei să ne transmită studii, articole şi informaţii care să ilustreze experienţa obţinută şi preocupările în această direcţie.

Baza organizării locurilor de muncă într-o întreprindere o constituie repartizarea judicioasă a muncitorilor în producţie şi folosirea lor raţională.

Aceste elemente nu epuizează însă toţi factorii care trebuie luaţi în consideraţie la organizarea ştiinţifică a locurilor de muncă.

Deoarece în procesul de producţie participă întotdeauna trei elemente, şi anume: mijloacele de muncă (utilajele şi uneltele de muncă, energia), obiectele muncii (materii prime, semifabricate, piese) şi munca (activitatea omului îndreptată spre un anumit scop), organizarea ştiinţifică a locurilor de muncă trebuie să-şi îndrepte atenţia către toţi factorii care pot influenţa aceste elemente. O importanţă deosebită în cadrul organizării raţionale a locurilor de muncă o prezintă ambianţa locului de muncă, mediul înconjurător în care se desfăşoară munca.

Obiectul principal al organizării ştiinţifice a locurilor de muncă îl constituie folosirea raţională a capacităţii de muncă a muncitorilor, în vederea obţinerii unei eficienţe economice maxime, concretizate în cantităţi sporite de produse de calitate superioară, consum redus de materiale, costuri reduse de producţie etc.

În cele ce urmează se analizează factorii care caracterizează mijloacele de muncă în cadrul organizării ştiinţifice a locurilor de muncă din industria chimică în contextul atingerii obiectivelor propuse.

În general, activitatea de bază din industria chimică se desfăşoară, sub aspectul contribuţiei muncitorilor, în procese de supraveghere. Mijloacele de muncă din această industrie sînt reprezentate de instalaţiile, utilajele şi agregatele a căror funcţionare este asigurată de către muncitorii respectivi, prin: a) supravegherea aparatelor şi dispozitivelor care controlează desfăşurarea procesului tehnologic prescris; b) efectuarea manevrelor necesare corectării parametrilor în vederea aducerii lor la normal.

De regulă, în afara mijloacelor de muncă reprezentate de maşinile, instalaţiile şi agregatele propriu-zise, în care se realizează producţia industriei chimice, nu este necesar ca operatorii să mai posede şi alte scule, dispozitive sau instrumente care să-i ajute la realizarea sarcinilor lor de muncă.

În industria chimică prelucrătoare (prelucrări de materiale plastice, formarea amestecurilor pentru vopsele, confecţionarea anvelopelor etc.) procesele de muncă sînt manual-mecanice.

La asemenea tipuri de procese, activitatea muncitorilor nu se rezumă la supravegherea funcţionării maşinii şi efectuarea unor mici manevre de corectare a parametrilor de la tabloul de comandă; mijloacele de muncă, reprezentate de maşini, nu ar fi suficiente pentru transformarea materiei prime sau semifabricatului în produs, motiv pentru care o parte din procesul tehnologic se realizează pe seama energiei proprii a executantului.

În sfîrşit, în industria chimică se mai întîlnesc şi procese de muncă manuale (la operaţiile de debavurări, finisări, condiţionări, sortări etc.), caracterizate prin aceea că unica sursă de energie o constituie executantul.

În procesele de muncă manuale, mijloacele de muncă sînt reprezentate prin unelte de muncă foarte simple, ca, de exemplu, hîrtie abrazivă, mici maşini de capsat, seringi de înfiolat, ciocane, pile etc.

Analiza organizării locului de muncă, sub aspectul utilizării cu mijloace de muncă şi al folosirii acestora, îmbracă particularitatea corespunzătoare tipului de proces tehnologic care se regăseşte în întreprinderea chimică respectivă.

Astfel, într-un fel vor fi analizate mijloacele de muncă din procesele de supraveghere şi cu totul altfel cele din procesele manual-mecanice sau manuale.

După cum este şi normal, importanţa analizei dotării locului de muncă cu mijloace de muncă şi a folosirii acestora creşte proporţional cu nivelul înzestrării tehnice.

Acest fapt este uşor de dovedit, dacă ne gîndim la ce efecte ne putem aştepta dacă gradul de utilizare a unui mijloc de muncă, de exemplu instalaţia de dozare cauciuc dintr-o fabrică de anvelope, de la uzina de anvelope « Danubiana », ar fi de numai 70% comparativ cu neutilizarea în aceeaşi proporţie a unei maşini de confecţionat anvelope (proces manual-mecanic). În primul caz uzina ar înregistra nerealizarea unei producţii de circa 900 de anvelope, iar în cel de-al doilea, numai de 8—10 anvelope/zi.

În procesul analizei, organizării ştiinţifice a locului de muncă, în primul rînd, se pune problema examinării critice a mijloacelor de muncă existente în ceea ce priveşte nivelul de tehnicitate al acestora, comparativ cu posibilităţile proprii ale întreprinderii de a ridica nivelul respectiv pe o treaptă superioară; în al doilea rînd, cînd după toată analiza făcută se constată că mijlocul de muncă în cauză nu mai are nici o resursă de ridicare a nivelului de tehnicitate, se va pune problema adoptării unor soluţii de utilare cu noi mijloace de muncă la nivelul posibilităţilor din exteriorul întreprinderii.

Renunţînd la etapa de analiză a cunoaşterii aprofundate a posibilităţilor maşinilor şi instalaţiilor existente şi mobilizării acestor posibilităţi în procesul productiv, unele întreprinderi pornesc de la început la elaborarea de propuneri pentru schimbarea mijloacelor de muncă existente cu altele de tip nou, ceea ce este într-adevăr mai comod, dar în acelaşi timp şi mai neeconomic.

Uneori gradul de utilizare a posibilităţilor maşinii fiind prea mic, este necesar să se ia măsuri corespunzătoare.

La analiza ştiinţifică a utilizării mijloacelor de muncă existente, trebuie să se ţină seamă de modul în care se fac reglările, întreţinerea, reviziile, reparaţiile preventive şi capitale, momentul optim al efectuării acestora, durata efectuării, precum şi calitatea intervenţiei respective.

Periodicitatea efectuării reglărilor poate fi stabilită, de exemplu, pe baza metodelor statisticii matematice, folosind ca bază de plecare datele privind frecvenţa abaterilor maşinii de la regimul prescris, la un număr suficient de mare de cicluri.

Creşterea forţei productive a muncii, ca element important pe care trebuie să-l urmărească organizarea ştiinţifică a locului de muncă, poate fi obţinută concomitent cu uşurarea şi economisirea muncii, prin folosirea mijloacelor de producţie dotate cu elemente perfecţionate de conducere a instalaţiei sau utilajului, ca, de exemplu : butoane, clapete, pedale etc. care comandă la rîndul lor servomotoare, servorelee etc.

Adaptarea acestor metode perfecţionate de conducere la instalaţiile existente din industria chimică este, în general, uşor de realizat, cu cheltuieli relativ mici, uşor de recuperat, dat fiind efectul material pozitiv pe care îl aduc în următoarea perioadă — chiar numai prin economisirea numărului de salariaţi, fără a mai lua în consideraţie avantajul realizat prin creşterea promptitudinii desfăşurării proceselor.

Efectuarea comenzilor maşinilor şi instalaţiilor cu elemente semiautomate presupune, totodată, centralizarea informaţiilor asupra mersului procesului de producţie la tabloul de comandă.

Tabloul de comandă trebuie să concentreze, pe de o parte, ansamblul de aparate şi instrumente de măsură şi control, iar pe de altă parte ansamblul elementelor de comandă prin care operatorul chimist să dirijeze şi să corecteze procesul de fabricaţie.

La un proces de producţie, la care se urmăreşte un număr mare de parametri, de un număr corespunzător de A.M.C.-uri, ca de exemplu la fabricarea amoniacului, acetilenei, izopropilbenzenului etc., se pune problema organizării locului de muncă chiar la tabloul de comandă.

În acest caz se pun o serie de întrebări, ca, de exemplu :

a) Cum trebuie să fie amplasate aceste aparate?

b) Cîte aparate de măsură şi control poate deservi un operator?

c) Ce fel de semnale trebuie să emită instrumentele de măsură şi control ca acestea să fie uşor sesizate de operator?

d) Ce formă trebuie să aibă elementele de comandă pentru a fi uşor manevrate etc.?

Amplasarea aparatelor de măsură şi control la tabloul de comandă nu poate fi făcută la întîmplare. Trebuie să se aleagă acele poziţii de amplasare care să permită operatorului, pe de o parte, supravegherea unui număr cît mai mare de aparate, iar pe de altă parte executarea manevrelor (la A.M.C.-urile înzestrate cu posibilitatea corectării parametrilor tehnologici) cu maximum de rapiditate.

Aceste condiţii se îndeplinesc atunci cînd A.M.C.-urile sînt amplasate la o înălţime medie de 1,65—1,70 m (la nivelul privirii) cu o grupare pe orizontală într-o fîşie de 60—80 cm (30—40 cm de o parte şi de alta a înălţimii medii).

Amplasarea la această înălţime se recomandă, în special, pentru A.M.C.-urile care dau indicaţii optice.

A.M.C.-urile care sînt înzestrate cu posibilităţi de semnalizare acustică pot fi amplasate şi în alte poziţii.

Numărul aparatelor de măsură şi control, precum şi al elementelor de comandă care pot fi deservite de un operator depinde de foarte multe elemente, ca, de exemplu :

— distanţa pe care sînt amplasate aparatele ;

— frecvenţa indicată a citirilor ;

— fineţea citirilor ;

— numărul reglărilor ;

— durata unei reglări etc.

Avînd în vedere varietatea mare de A.M.C.-uri şi elemente de comandă, care se regăsesc la fiecare produs, care se fabrică în industria chimică, numărul exact de A.M.C.-uri şi elemente de comandă, care pot fi supravegheate de un muncitor, se stabileşte prin metodele de normare a muncii.

Se consideră că fotografierea zilei de muncă sau fotocronometrarea pot da indicaţii suficient de exacte pentru stabilirea zonei de supraveghere a operatorilor de la tablourile de comandă.

Semnalele pe care le emit A.M.C.-urile care controlează procesele din industria chimică sînt de două feluri : acustice şi optice. Nu se practică emiterea de semnale care să vizeze alte organe de simţ, în afara celor auditive şi vizuale. Independent de manifestarea primară a variaţiei fenomenului (temperaturi, densităţi, volume, fluxuri, concentraţii, diluţii etc.), este mult mai comod ca aceste manifestări să fie transformate în semnalele cel mai uşor de perceput.

Alegerii semnalelor acustice şi optice trebuie să i se acorde foarte multă atenţie.

Astfel, în ceea ce priveşte semnalele acustice nu este permis ca acestea să aibă o frecvenţă egală sau apropiată de frecvenţa dominantă, care se regăseşte întotdeauna în zgomotele mediului ambiant. Dacă, de exemplu, în zgomotele mediului ambiant frecvenţa dominantă este de 120 Hz/s, frecvenţa semnalelor acustice cu care se va înzestra A.M.C.-ul respectiv trebuie să fie de cel puţin 200 Hz/s, pentru a putea fi selectată cu uşurinţă de operator şi a lua măsurile corespunzătoare.

De asemenea, cînd pe panoul de comandă sînt amplasate mai multe aparate cu semnalizare acustică, între semnalele acestora trebuie să se asigure o diferenţă de frecvenţă suficient de mare pentru a fi identificate rapid.

Atunci cînd posibilităţile permit, diferenţierea între semnale se va face şi prin modularea semnalelor de bază cu frecvenţe reduse, dînd astfel o caracteristică ritmică joasă a frecvenţelor înalte etc.

În ceea ce priveşte semnalele optice, utilizarea codului generalizat de culori este de reală folosinţă.

Astfel, indicarea prin culoarea verde pentru lucrul în condiţii normale,schimbarea în culoarea galben pentru apropierea de o situaţie critică a parametrilor şi roşie pentru alarmare, în cazul situaţiei care trebuie neapărat schimbată, uşurează considerabil sesizarea operatorului şi luarea de către acesta a măsurilor corespunzătoare prin elementele de comandă de la tablou.

Elementele de comandă, în afara condiţiei de a fi amplasate judicios, după cum s-a arătat, trebuie să aibă şi o formă corespunzătoare, pentru a putea fi manevrate sigur şi cu minimum de efort.

Elementele de comandă pot fi exteriorizate la tablou prin butoane, clapete, pîrghii, volane, manivele etc.

Butoanele şi clapetele se vor instala pentru elemente de comandă care acţionează asupra diferiţilor factori ai procesului tehnologic prin intermediul servomecanismelor, în timp ce pîrghiile, volanele, manivelele se prevăd pentru acţiunea directă asupra factorilor procesului tehnologic.

Butoanele şi clapetele se acţionează, de obicei, cu degetele ; din acest motiv va trebui ca suprafaţa acestora, în punctul de acţionare, să fie concavă, pentru a se adapta formei degetului, dacă aceasta nu este posibil de realizat, suprafaţa nu trebuie să fie lucioasă, pentru a evita alunecarea degetului.

În cazul butoanelor pentru reglaj continuu, acţionate cu degetele sau cu mîna, aria laterală trebuie să fie randalinată sau asperizată, pentru a evita scăpările în timpul mînuirii.

Pîrghiile, volanele şi manivelele trebuie să aibă o rază suficient de mare faţă de centrul de acţionare (rotire), astfel încît efortul operatorului la acţionarea lor să fie cît mai mic posibil.

La procesele de muncă manual-mecanice, înzestrarea locului de muncă, cu mijloace de muncă, trebuie să aibă în vedere :

— nivelul tehnic al acestor mijloace exprimat prin : capacitatea de producţie pe unitatea de suprafaţă, volum de energie, consumat ; greutate /unitatea de capacitate ; volum ocupat/ unitate de capacitate etc. ;

— posibilităţile de folosire a mijloacelor de muncă respective la nivelul capacităţii lor etc.

Amplasarea mijloacelor de muncă din procesele manual-mecanice are o influenţă directă asupra randamentului pe care urmează să-l dea ansamblul om-maşină.

Deoarece la procesele manual-mecanice, pe de o parte, materia primă, semifabricatele şi produsul finit se află în circulaţie continuă prin spaţiile din jurul maşinilor, iar pe de altă parte activitatea operatorului cere spaţii largi, amplasarea maşinilor, la o distanţă convenabilă între ele, capătă un aspect care trebuie analizat cu toată atenţia.

Dacă se mai adaugă la cele menţionate faptul că şi suprafaţa construită a halei trebuie utilizată în mod raţional, rezolvarea problemei de amplasare a maşinilor şi utilajelor, în condiţiile contradictorii arătate în cazul proceselor manual-mecanice, trebuie făcută prin alegerea soluţiei optime.

În materialul de faţă nu se aprofundează posibilitatea de găsire a soluţiei optime în ceea ce priveşte amplasarea maşinilor şi utilajelor, acest lucru făcînd obiectul unor preocupări speciale, care trebuie să stea în atenţia proiectanţilor.

Se aminteşte doar că, ţinînd seama de principalii factori care determină amplasarea utilajelor şi maşinilor, pentru rezolvarea problemei ridicate, printre metodele de găsire a soluţiei optime trebuie să se afle şi programarea liniară sau calculul matricial.

La procesele de muncă manuale (cu o pondere din ce în ce mai redusă în industria chimică) mijloacele de muncă sînt constituite din scule, unelte şi dispozitive simple.

Organizarea locului de muncă în ceea ce priveşte asigurarea cu scule, unelte şi dispozitive, precum şi utilizarea acestora ridică necesitatea rezolvării următoarelor probleme mai principale:

— construcţia sculelor, a uneltelor şi a dispozitivelor de lucru să asigure cu minimum de efort o productivitate maximă;

— locul de muncă să fie înzestrat cu garnituri complete de scule, unelte şi dispozitive de bună calitate, care să fie amplasate la îndemîna executantului, astfel încît să se evite deplasarea acestuia pentru căutarea sculelor potrivite sau pentru recondiţionarea celor cu care este înzestrat;

— păstrarea uneltelor de muncă să fie bine organizată, astfel încît să permită predarea lor, în timpul cel mai scurt, muncitorului de schimb sau în cazul în care activitatea se desfăşoară într-un singur schimb înmagazinarea lor în condiţii corespunzătoare;

— recondiţionarea sculelor să se facă în mod centralizat;

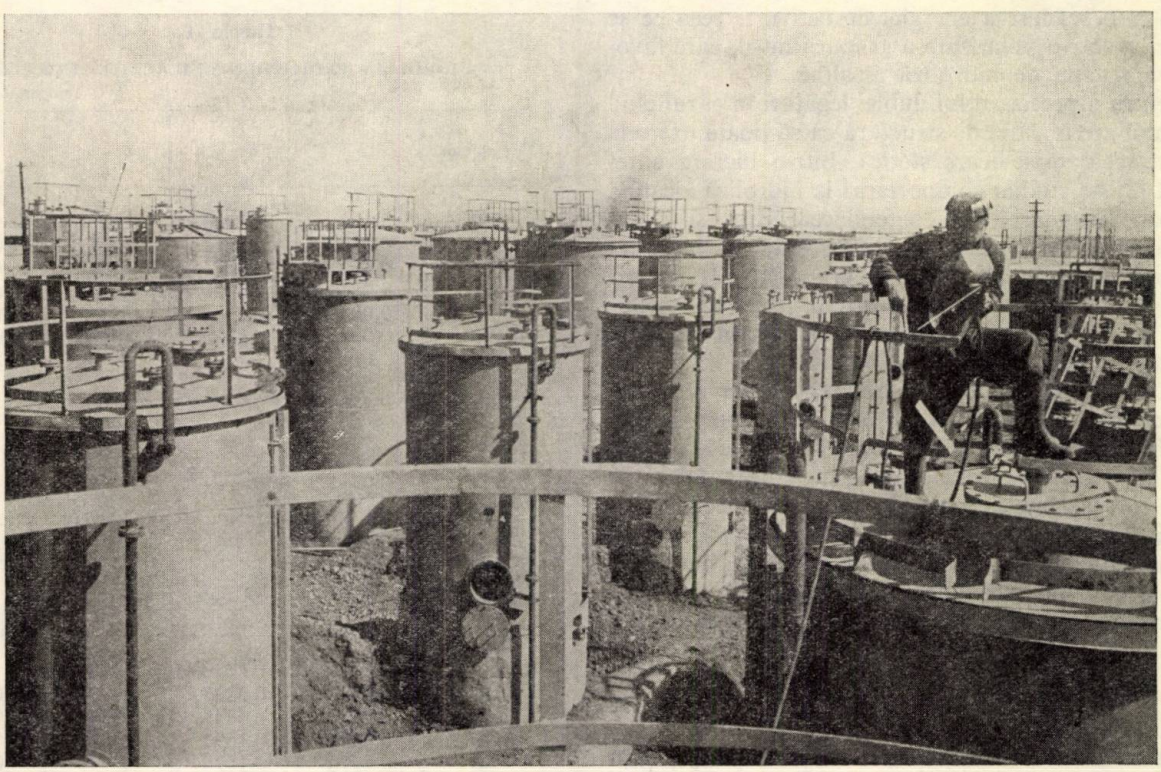
— sculele şi dispozitivele cu utilizare temporară să fie eliberate în momentul în care este necesară folosirea lor.

Din cele prezentate rezultă necesitatea analizării cu toată atenţia a tuturor factorilor care influenţează asigurarea locului de muncă cu mijloacele corespunzătoare, precum şi utilizarea acestora conform posibilităţilor lor optime.

Obiectele muncii, munca şi ambianţa locului de muncă vor face obiectul unui articol viitor.

Bibliografie

1. Petrocenka, P. În: Soţialisticeskii trudî, nr. 7, 1965, p. 9—16, publicat în « Probleme de organizare a muncii şi de salarizare », nr. 5, 1966.
2. Levitov, N. D. Psihologhiia truda Moskva, Ucepedghiz, 1963, p. 116—133, publicat în « Probleme de organizare a muncii şi de salarizare », nr. 5, 1966.
3. Prudenski, G. Soţialisticeskii trudî, nr. 6, 1965, p. 52—60 publicat în « Probleme de organizare a muncii şi de salarizare », nr. 4, 1966.
4. Albau, P. L'Etude du travail nr. 175, iul-aug., p. 15—20, pubicat în « Organizarea ştiinţifică în industrie », Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere.
5. C.S.M.S. « Indicaţii generale privind organizarea locului de muncă », 1966.



Fabrica „Policolor" vedere parţială a parcului de rezervoare.

D. Zăvoianu şi Angela Mori

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI NITRILILOR

HIDROLIZA ALCALINĂ A UNOR PRIMARI ALCHILIDENFENILACETONITRILI

În cercetările efectuate anterior [1—2] s-a studiat hidroliza alcalină a unei serii de acetonitrili substituiţi cu radicali diferiţi, care se deosebeau între ei, în special, prin greutatea şi prin ramificarea lor, în scopul de a urmări influenţa acestor factori asupra constantelor de viteză şi asupra celorlalte constante termodinamice necesare interpretării complexului de tranziţie.

Astfel s-a constatat că pentru primii termeni (metil, etil, propil, butil) constantele de hidroliză scad cu masa moleculară a radicalului, energiile de activare avînd valori mai mici pentru radicalii inferiori.

În ceea ce priveşte ramificarea, cu cît este mai apropiată de gruparea funcţională—CN are o influenţă mai pronunţată, obţinîndu-se constante de hidroliză mai mici şi energii de activare mari.

De asemenea s-a mai observat că introducerea unui radical nesaturat produce o creştere a constantei de viteză şi o scădere a energiei de activare, ceea ce se explică printr-o polarizare a grupării nitril, care favorizează reacţia de hidroliză alcalină.

Pentru a preciza rolul dublei legături în cazul cînd radicalul are o astfel de structură ca să poată exercita o puternică împiedicare sterică, într-o lucrare anterioară [3] s-a studiat comportarea la hidroliză alcalină a unor secundari-alchilidenfenilacetonitrili şi ciclo-alchilidenfenilacetonitrili, şi s-a constatat că prezenţa dublei legături în alfa faţă de gruparea—CN determină, pe de o parte, o polarizare a grupării funcţionale, iar pe de altă parte anulează efectul steric al radicalului prin frînarea rotirii libere.

Continuînd cercetările, în această lucrare se urmăreşte comportarea la hidroliză alcalină a unor primari alchilidenfenilacetonitrili, în scopul de a vedea influenţa structurii moleculare asupra constantelor de viteză şi a parametrilor termodinamici respectivi.

Nitrilii studiaţi sînt următorii: propilidenfenilacetonitrilul, butilidenfenilacetonitrilul, izobutilidenfenilacetonitrilul, amilidenfenilacetonitrilul, izoamilidenfenilacetonitrilul şi hexilidenfenilacetonitrilul.

Partea experimentală

Sinteza nitrililor studiaţi s-a făcut după [4] prin condensarea în mediu alcalin a cianurii de benzil cu aldehidele respective.

Hidroliza alcalină a acestor nitrili s-a făcut după metoda descrisă anterior [1].

Rezultatele sînt prezentate în tabelele 1—12, semnificaţia coloanelor fiind următoarea:

t — timpul în min;

x — cantitatea de amoniac degajată la momentul t exprimată în moli la litru;

$a - x$ — cantitatea de nitril reacţionat la momentul t exprimată în moli la litru;

$b - x$ — cantitatea de potasă izoamilică exprimată în moli la litru;

k_2 — constanta de reacţie bimoleculară calculată după ecuaţia:

$$k_2 = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

Tabela 1

HIDROLIZA PROPILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, min.	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
30	0,0368	0,2112	0,9612	0,328
45	0,0605	0,1875	0,9375	0,385
60	0,0740	0,1740	0,9240	0,369
75	0,0822	0,1658	0,9158	0,337
90	0,0895	0,1585	0,9085	0,323
				0,344

Tabela 2

HIDROLIZA PROPILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
10	0,0273	0,2207	0,9707	0,711
20	0,0632	0,1848	0,9348	0,914
30	0,0886	0,1594	0,9094	0,930
40	0,0990	0,1490	0,8990	0,810
				0,817

Tabela 3

HIDROLIZA BUTILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
60	0,0326	0,2154	0,9654	0,143
75	0,0413	0,2067	0,9567	0,149
90	0,0493	0,1987	0,9487	0,151
105	0,0562	0,1918	0,9418	0,151
120	0,0620	0,1860	0,9360	0,147
135	0,0660	0,1820	0,9320	0,142
150	0,0709	0,1771	0,9271	0,140
				0,146

Tabela 4

HIDROLIZA BUTILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
15	0,0249	0,2231	0,9731	0,376
30	0,0509	0,1971	0,9471	0,473
45	0,0722	0,1758	0,9258	0,473
60	0,0857	0,1623	0,9123	0,445
75	0,0982	0,1498	0,8998	0,402
				0,434

Tabela 5

HIDROLIZA IZOBUTILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
60	0,0217	0,2263	0,9763	0,092
90	0 0420	0,2060	0,9560	0,126
120	0,0532	0,1948	0,9448	0,124
150	0,0617	0,1863	0,9363	0,119
180	0,0702	0,1778	0,9278	0,115
210	0,0762	0,1718	0,9218	0,123
270	0,0850	0,1630	0,9130	0,098
				0,113

Tabela 6

HIDROLIZA IZOBUTILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
30	0,0353	0,2127	0,9627	0,313
45	0,0561	0,1919	0,9419	0,353
60	0,0722	0,1758	0,9258	0,358
75	0,0857	0,1623	0,9123	0,356
90	0,0982	0,1498	0,8898	0,364
105	0,1065	0,1415	0,8915	0,341
				0,347

Tabela 7

HIDROLIZA AMILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
15	0,0103	0,2377	0,9877	0,170
30	0,0220	0,2260	0,9760	0,178
45	0,0332	0,2148	0,9648	0,195
60	0,0412	0,2068	0,9568	0,186
75	0,0492	0,1968	0,9488	0,180
90	0,0567	0,1913	0,9413	0,178
105	0,0623	0,1857	0,9357	0,172
				0,181

Tabela 8

HIDROLIZA AMILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
15	0,0217	0,2263	0,9763	0,370
30	0,0462	0,2018	0,9518	0,423
45	0,0528	0,1952	0,9452	0,329
60	0,0669	0,1811	0,9311	0,326
75	0,0773	0,1707	0,9207	0,312
				0,352

Tabela 9

HIDROLIZA IZOAMILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
60	0,0185	0,2295	0,9795	0,080
90	0,0369	0,2111	0,9611	0,109
120	0,0477	0,2003	0,9503	0,109
150	0,0559	0,1921	0,9421	0,105
180	0,0641	0,1839	0,9339	0,103
210	0,0713	0,1767	0,9267	0,100
				0,101

Tabela 10

HIDROLIZA IZOAMILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
15	0,0156	0,2324	0,9824	0,262
30	0,0317	0,2163	0,9663	0,278
45	0,0452	0,2028	0,9528	0,284
60	0,0556	0,1924	0,9424	0,262
75	0,0660	0,1820	0,9320	0,256
				0,266

Tabela 11

HIDROLIZA HEXILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 99,8°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
30	0,0215	0,2265	0,9765	0,186
45	0,0365	0,2115	0,9615	0,216
60	0,0517	0,1963	0,9463	0,239
90	0,0710	0,1770	0,9270	0,234
120	0,0820	0,1660	0,9160	0,210
				0,217

Tabela 12

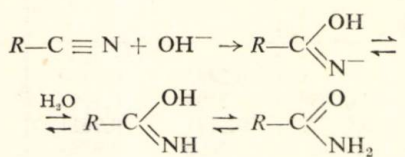
HIDROLIZA HEXILIDENFENILACETONITRILULUI

Temperatura 117°C

Timpul, min	x	$a - x$	$b - x$	k_2
0	0	0,2480	0,9980	—
30	0,0353	0,2127	0,9627	0,313
45	0,0603	0,1877	0,9377	0,374
60	0,0769	0,1711	0,9211	0,388
75	0,0899	0,1581	0,9081	0,379
90	0,0987	0,1493	0,8993	0,358
				0,346

Discutarea rezultatelor

Din examinarea rezultatelor consemnate în tabelele 1—12 se constată că reacția de hidroliză alcalină a nitrililor α, β-nesaturați decurge după ecuația bimoleculară cu mase neechivalente, etapa determinantă de viteză fiind atacul nucleofil al ionului oxidril asupra atomului de carbon al grupării funcționale nitril:



Din determinările cinetice efectuate la două temperaturi s-au calculat parametrii de activare care, pentru a ușura interpretarea rezultatelor obținute, sînt trecuți în tabela 13 alături de parametrii de activare ai nitrililor saturați corespunzători.

Din examinarea rezultatelor din tabela 13 se constată o deosebire netă între valorile constantelor de viteză ale reacției de hidroliză alcalină a nitrililor cu sau fără dublă legătură; nitrilii cu dublă legătură prezintă constante de viteză cu mult mai mari decît nitrilii saturați corespunzători. Între nitrilii cu dublă legătură de tip primar sau secundar (izomeri) practic nu există diferențe. În ceea ce privește valorile energiilor de activare se constată că, în general, sînt mai mici pentru nitrilii cu dublă legătură, cu excepția termenului cu radical izobutil pentru care introducerea unei duble legături determină o creștere a energiei de activare.

Aceste rezultate pot fi interpretate prin anularea parțială a efectului steric al radicalului de către dubla

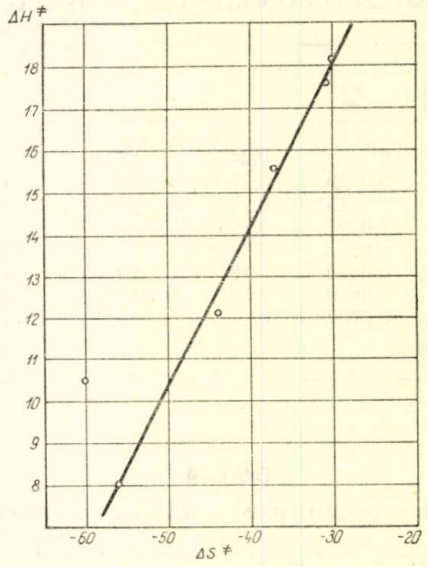


Fig. 1

legătură introdusă în poziția α, care împiedică libera rotație a radicalului în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$.

Din datele respective ale entalpiilor de activare și ale entropiilor de activare cuprinse în tabela 13, calculate după relațiile:

$$\Delta H^{\ddagger} = 4{,}575 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2 T_1}{k_1 T_2},$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -47{,}21 + \frac{\Delta H^{\ddagger}}{T} + 4{,}575 \log \frac{k}{T};$$

rezultă că pentru valori scăzute ale entalpiilor de activare corespund valori scăzute ale entropiilor de activare, conform efectului de compensare [5].

Dacă se reprezintă grafic $\Delta H^{\ddagger}$ în funcție de $\Delta S^{\ddagger}$ pentru hidroliza alchilidenfenilacetonitrililor studiați (fig. 1) se obține o linie dreaptă caracteristică, corespunzătoare relației liniare entalpie-entropie, adică relația izocinetică respectivă [10, 11—13], conform ecuației:

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta H_0^{\ddagger} + \beta \Delta S^{\ddagger}$$

unde:

$\Delta H_0^{\ddagger}$ este ordonata în origine a valorii $\Delta H_0^{\ddagger}$ pentru $\Delta S^{\ddagger} = 0$;

β — panta dreptei, avînd dimensiunile temperaturii absolute, fiind denumită temperatură izocinetică.

Prin metoda pătratelor minime se calculează: $\Delta H_0^{\ddagger} = 26{,}6$ kcal/mol; $\beta = 305°K$; coeficientul de corelație [13]: $r = 0{,}945$.

Faptul că temperatura izocinetică nu este cuprinsă în domeniul de temperatură experimental arată că rezultatele nu prezintă incertitudini [12, 13].

Tabela 13

Nitrilul	$k^{99,8°C}$ l. mol^{-1}. h^{-1}	$k^{117°C}$ l. mol^{-1}. h^{-1}	E kcal/mol	$\Delta H^{\pm}$ kcal/mol	$\Delta S^{\pm}$ u. e.
$C_6H_5-C(=CH-CH_2-CH_3)-CN$	0,344	0,817	12,9	12,1	—44
$C_6H_5-C(=CH-CH_3)-CN$	0,357	0,630	9,6	8,8	—53
$C_6H_5-CH(CN)-CH_2-CH_2-CH_3$	0,121	0,250	12,2	11,5	—48
$C_6H_5-C(=CH-CH_2-CH_2-CH_3)-CN$	0,146	0,434	18,4	17,6	—31
$C_6H_5-C(=CH-CH_2-CH_3)-CN$	0,187	0,454	18,9	18,1	—29
$C_6H_5-CH(CN)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	0,082	0,256	19,3	18,4	—30
$C_6H_5-C(=CH-CH(CH_3)_2)-CN$	0,113	0,347	19,0	18,2	—30
$C_6H_5-CH(CN)-CH_2-CH(CH_3)_2$	0,095	0,225	14,6	13,8	—42
$C_6H_5-C(=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3)-CN$	0,181	0,352	11,3	10,5	—60
$C_6H_5-CH(CN)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	0,137	0,423	18,8	18,1	—30
$C_6H_5-C(=CH-CH_2-CH(CH_3)_2)-CN$	0,101	0,266	16,4	15,6	—37
$C_6H_5-CH(CN)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$	0,095	0,260	17,1	16,3	—35
$C_6H_5-C(=CH-(CH_2)_4-CH_3)-CN$	0,217	0,364	8,8	8,06	—56
$C_6H_5-CH(CN)-CH_2-(CH_2)_4-CH_3$	0,119	0,308	15,9	15,2	—38

Influența structurii moleculei asupra entropiei de activare și entalpiei de activare

Dacă se compară valorile entropiilor de activare ale nitrililor cu dublă legătură cu valorile corespunzătoare ale nitrililor saturați respectivi, se observă că acestea sînt foarte apropiate între ele, cu excepția termenilor cu radicalii amil și hexil pentru care introducerea unei duble legături determină o scădere a entropiei de activare.

Faptul că valorile entropiilor de activare ale nitrililor nesaturați sînt foarte apropiate de cele ale nitrililor saturați corespunzători arată că introducerea electronilor π în molecula nitrililor nu duce la schimbări calitativ diferite.

În general, variația entropiei de activare și entalpiei de activare în cadrul seriei de nitrili α, β-nesaturați

cu substituenţi cu catenă normală respectă variaţia parametrilor de activare observată în cazul seriei nitrililor saturaţi corespunzător. Astfel, în cazul termenului cu radical propil (propilidenfenilacetonitrilul) valoarea scăzută a entropiei de activare şi a entalpiei de activare se datoreşte probabil efectului inductiv şi electromer care facilitează reducerea numărului de niveluri energetice disponibile pentru starea de tranziţie mai mult decît pentru starea iniţială [6—8]. În cazul termenului cu radical butil (butilidenfenilacetonitrilul) creşterea entropiei de activare şi entalpiei de activare se datoreşte intervenţiei efectului de inhibiţie polară a solvatării, care împiedică orientarea moleculelor solventului în jurul centrului de reacţie în starea de tranziţie mai mult decît în starea iniţială, permiţînd în acest mod creşterea mişcărilor interne ale radicalilor legaţi de centrul de reacţie.

Dacă se trece la termenii cu cinci şi şase atomi de carbon (amiliden- şi hexilidenfenilacetonitrilii) efectul de inhibiţie polară a solvatării se atenuează, entropia şi entalpia de activare scăzînd din nou faţă de valorile corespunzătoare ale nitrililor saturaţi respectivi.

Examinînd mai departe datele din tabela 13, se observă că în cazul termenului cu radical izopropil (izopropilidenfenilacetonitrilul) entropia de activare şi entalpia de activare prezintă valori scăzute faţă de izomerul nesaturat din cauza influenţei polare puternice exercitate de către radicalii metil care se găsesc de o parte şi de alta a planului dublei legături asupra grupării funcţionale nitril, care determină o rigiditate a stării de tranziţie caracterizată prin micşorarea numărului de grade interne de libertate.

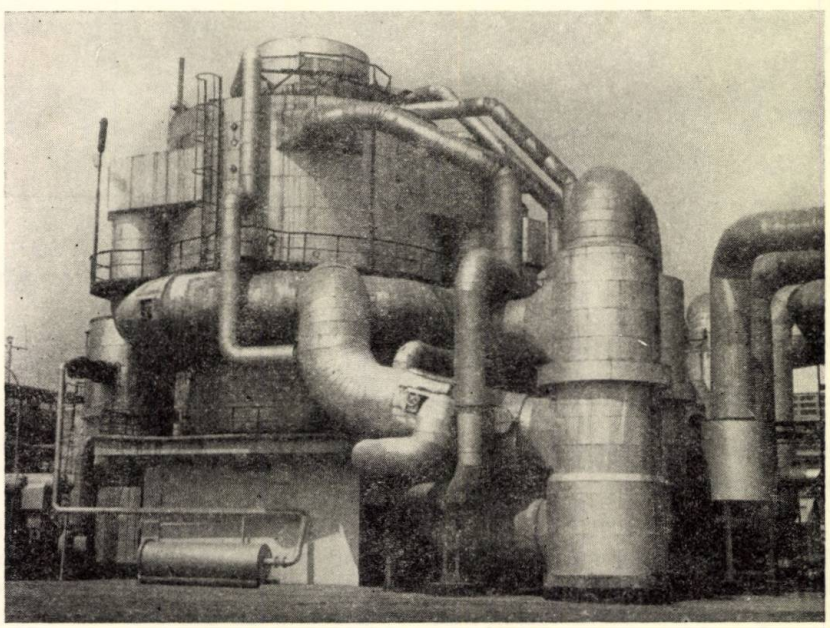
Comportarea deosebită a termenului cu radical izobutil (izobutilidenfenilacetonitrilul) se poate explica prin inhibiţia polară puternică a solvatării provocată de efectul respingător de electroni al radicalului izobutil care se transmite prin intermediul electronilor π ai dublei legături. Inhibiţia polară a solvatării se atenuează însă în cazul izoamilidenfenilacetonitrilului probabil din cauza ramificării mai depărtate faţă de centrul de reacţie.

În concluzie, se poate aprecia că introducerea electronilor π în molecula nitrililor favorizează exercitarea influenţelor de natură polară asupra vitezei de reacţie în hidroliza alcalină.

Bibliografie

1. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. şi Nan F. În: Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Bucureşti, 3, 1961, p. 459.
2. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. şi Greff, C. În: Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Bucureşti, 3, 1961, p. 477.
3. Angelescu, E., Vasiliu, G. şi Zăvoianu, D. În: Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Bucureşti, 3—4, 1962, p. 317.
4. Zăvoianu, D. În: Analele Univ. Buc., Seria Ştiinţele naturii, XII, 41, 1963, p. 167.
5. Leffler, J. E. În: J. Org. Chem., 20, 1955, p. 1 202.
6. Chapman, N., Shorter, J şi Utley, J. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 1 291.
7. Bowden, N., Chapman, J. şi Shorter, J. În: J. Chem. Soc., 1964, p. 3 370.
8. Bowden, N., Chapman, N. şi Shorter, J. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 5 239.
9. Taft, R. W. În: J. Am. Chem. Soc., 75, 1953, p. 4 534.
10. Petersen, R. C. În: J. Org. Chem., 29, 1964, p. 3 133.
11. Kakiuchi, H. şi Tanaka, Y. În: J. Org. Chem., 31, 1966, p. 1 559.
12. Buncel, E. şi Millington, J. P. În: Canad. J. Chem. 43, 1965, p. 556.
13. Leffler, J. E. În: J. Org. Chem., 31, 1966, p. 533.

Laboratorul de chimie organică,
Universitatea Bucureşti



Combinatul Chimic „Turnu Măgurele", Vedere parţială

Rodica Stoica, B. Albrecht şi Anneliese Cornilescu

MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1883

UNELE ASPECTE PRIVIND PROPRIETĂŢILE ALCOOLILOR C_1—C_5 POLIETOXILAŢI

Majoritatea studiilor privind aspectele teoretice şi practice ale polietoxilării alcoolilor s-au axat în general pe alcoolii superiori, cu lanţ hidrocarbonat peste C_{12}, datorită importanţei lor ca agenţi de suprafaţă neionici.

În cazul alcoolilor inferiori s-a studiat în special condensarea cu 1—2 moli de oxid de etilenă [1—3], deoarece produsele de reacţie pot fi uşor separate prin distilare, în vederea studierii cineticii de reacţie şi a distribuţiei moleculare, cît şi datorită importanţei practice pe care o prezintă ca dizolvanţi (tip celosolv şi carbitol).

Alcoolii inferiori C_1 — C_5, condensaţi cu mai mult de doi moli de oxid de etilenă, sînt agenţi de suprafaţă cu pronunţat caracter de dizolvant şi hidrotrop, avînd presiuni de vapori scăzute. Datorită proprietăţilor lor, pot fi folosiţi ca dizolvanţi în băile de spălare din industria textilă [4], drept component al agenţilor de mercerizare [5], ca dizolvanţi selectivi pentru hidrocarburi aromatice [6].

În vederea lărgirii domeniilor de utilizare a alcoolilor inferiori polietoxilaţi, s-au sintetizat produse cu 2, 4, 6 grupări etoxi ($n_{mediu} = 2, 4, 6$) cărora li s-au determinat caracteristicile fizico-chimice care prezintă cea mai mare importanţă în practica industrială.

Astfel, s-au determinat presiunile de vapori, tensiunile superficiale şi indicii de refracţie în funcţie de gradul de polietoxilare.

Partea experimentală

Alcoolii supuşi reacţiei de polietoxilare au fost: metilic, etilic, *n*-propilic, *n*-butilic şi *n*-amilic de puritate 97—98%, uscaţi şi distilaţi în prealabil.

Polietoxilarea s-a realizat în cataliză bazică (sodiu metalic, alcoolatul respectiv), prin adiţia succesivă a oxidului de etilenă. Adiţia primului mol de oxid de etilenă s-a realizat la temperatura corespunzătoare unei presiuni de vapori de 1 atm (respectiv la 90°C pentru alcool metilic, la 100°C pentru alcool etilic, la 120°C pentru alcool propilic etc.). Cu creşterea numărului de moli de oxid de etilenă adiţionaţi, temperatura s-a ridicat la 130—160°C, în funcţie de alcoolul respectiv, presiunea corespunzătoare fiind de 1,5—2 atm.

Caracterizarea alcoolilor C_1—C_5 *polietoxilaţi* (polietilenglicolalchileterilor) obţinuţi s-a făcut prin determinarea:

— gradului de polietoxilare, care corespunde numărului mediu de grupări etoxi (cunoscîndu-se că din reacţia de polietoxilare se obţin amestecuri de omologi);

— indicilor de refracţie la 25°C;

— presiunilor de vapori prin distilare peliculară;

— tensiunilor superficiale ale produselor lor ca atare şi ale soluţiilor de 0,1—2% (determinările s-au efectuat cu tensiometrul Le Comte de Noüy).

Presiunile de vapori s-au determinat într-o instalaţie de distilare peliculară (fig. 1).

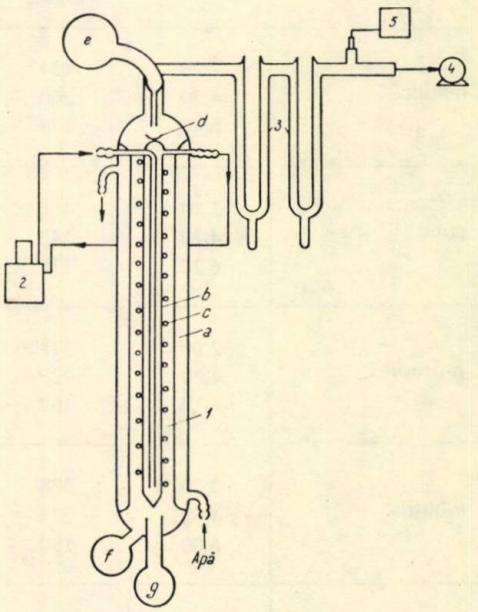


Fig. 1. Instalaţie de distilare peliculară:
1 — coloană de distilare; *2* — termostat; *3* — trape de răcire; *4* — pompă de vid; *5* — vacuummetru.

Coloana de distilare peliculară din sticlă *1* este formată dintr-o manta de răcire exterioară cu apă *a* și un tub interior concentric *b* prin care circulă apă sau ulei termostatat pentru menținerea constantă a temperaturii (în acest mod se realizează o suprafață caldă, paralelă cu una rece, distanța dintre ele fiind de 4—5 mm). Pe suprafața exterioară tubul interior *b* este prevăzut cu o spirală *c* confecționată din sticlă, pentru dirijarea peliculei de lichid, iar în partea superioară, cu un taler de sticlă *d*, pentru distribuirea uniformă a lichidului pe suprafața caldă. Alimentarea coloanei se face la partea superioară cu ajutorul unui balon cu șlif *e*. Distilatul se captează în balonul *f*, iar reziduul în balonul *g* de la partea inferioară a coloanei.

Pentru a se evita antrenarea vaporilor în pompă s-au montat între coloană și pompă două trape de răcire *3* formate din două tuburi concentrice. În tubul interior se introduce amestec de zăpadă carbonică cu acetonă, iar condensatul se scurge în eprubete așezate la partea inferioară a trapelor.

Presiunea din instalație se măsoară cu ajutorul unui vacuummetru Pirani 5.

Modul de lucru

Produsul din balonul *e*, după ce a fost degazat în prealabil, este lăsat să picure cu debit constant pe suprafața caldă menținută la temperatura corespunzătoare punctului de fierbere al alcoolului inițial, scăzîndu-se progresiv presiunea pînă cînd începe vaporizarea produsului (condensarea pe suprafața rece).

Rezultate și discuții

În tabela 1 se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale alcoolilor $C_1 - C_5$ polietoxilați.

Determinările de presiuni de vapori s-au efectuat la o temperatură corespunzătoare punctului de fierbere al alcoolului inițial pentru a se putea urmări scăderea presiunii de vapori în funcție de gradul de polietoxilare. După cum se vede din datele prezentate în tabela 1, produsele polietoxilate prezintă scăderi foarte mari ale presiunilor de vapori în comparație cu presiunea de 760 mm Hg pentru alcoolul inițial la temperatura respectivă de fierbere.

În tabela 2 se prezintă tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase de diferite concentrații ale alcoolilor $C_1 - C_5$ polietoxilați.

Din datele prezentate în tabelele 1 și 2 se pot trage următoarele concluzii:

1. Prin polietoxilare, tensiunile de vapori ale alcoolilor inferiori (metilic-amilic) scad foarte mult, ceea ce constituie un avantaj în utilizare din punctul de vedere al pierderilor prin volatilizare.

2. În ceea ce privește comportarea superficială (exprimată prin tensiunile superficiale ale soluțiilor apoase de 0,1—2%), numai alcoolul amilic etoxilat

Tabela 1

Alcoolul inițial	Grad de polietoxilare	Indice OH, mg KOH/g		Indice de refracție n_D^{25}	Tensiune superficială, dyne/cm*	Presiune de vapori,	
		teoretic	practic			°C	mm Hg
Alcool metilic	2,20	434	430	1,4235	38,2	64	$8 \cdot 10^{-2}$
	4,20	260	251	1,4451	41,3	64	$7{,}4 \cdot 10^{-2}$
	6,40	178	171	1,4455	43,2	64	$6{,}9 \cdot 10^{-2}$
Alcool etilic	2,10	406	395	1,4231	35,0	78	$6 \cdot 10^{-1}$
	4,20	242	238	1,4452	38,8	78	$1{,}9 \cdot 10^{-1}$
	6,20	175	173	1,4458	41,0	78	$8 \cdot 10^{-2}$
Alcool *n*-propilic	2,00	378	367	1,4235	34,5	97	$8 \cdot 10^{-1}$
	4,20	228	230	1,4452	37,2	97	$4{,}5 \cdot 10^{-1}$
	6,50	162	154	1,4456	39,5	97	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$
Alcool *n*-butilic	2,20	328	319	1,4237	32,8	117	$5 \cdot 10^{-1}$
	4,00	272	263	1,4410	34,0	117	$2{,}2 \cdot 10^{-1}$
	6,00	190	192	1,4453	36,5	117	$9 \cdot 10^{-2}$
Alcool *n*-amilic	2,20	302	291	1,4237	31,0	138	$8 \cdot 10^{-1}$
	3,80	220	214	1,4450	33,4	138	$1{,}02 \cdot 10^{-1}$
	6,00	159	162	1,4458	35,9	138	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$

* Tensiunea superficială a produsului 100% rezultat din sinteză.

Tabela 2

TENSIUNILE SUPERFICIALE ALE SOLUȚIILOR APOASE ALE ALCOOLILOR $C_1 - C_5$ POLIETOXILAȚI

Alcoolul inițial	Grad de polietoxilare	Tensiune superficială la 20°C, dyne/cm			
		0,1%	0,5%	1%	2%
Alcool metilic	$n = 0$	68	66,8	64,6	63,1
	$n = 2,20$	62,5	54,5	49,2	41,3
	$n = 4,20$	68,4	65,2	62,1	57,6
	$n = 6,40$	64,1	51,5	40,5	33,3
Alcool etilic	$n = 0$	61,5	62,5	61,5	62
	$n = 2,10$	60,2	33,3	50,2	46
	$n = 4,20$	63,2	56,3	53	47,8
	$n = 6,00$	62,7	55	48,6	42
Alcool *n*-propilic	$n = 0$	69,5	65,5	61,5	55
	$n = 2,00$	65,2	58,5	52,5	48
	$n = 4,20$	62,2	60,3	55,3	50,5
	$n = 6,00$	60,1	59,2	54,2	46,5
Alcool *n*-butilic	$n = 0$	67	61	54,2	44,5
	$n = 2,20$	57,0	46,6	40,5	35,8
	$n = 4,00$	57,0	43	41,0	36,3
	$n = 6,00$	52,8	43	37	35
Alcool *n*-amilic	$n = 0$	63	48	38,5	—
	$n = 2,20$	50,8	40	35,5	33,5
	$n = 4,00$	56,4	46,7	41,5	37,2
	$n = 6,00$	37,5	35,5	35,8	35

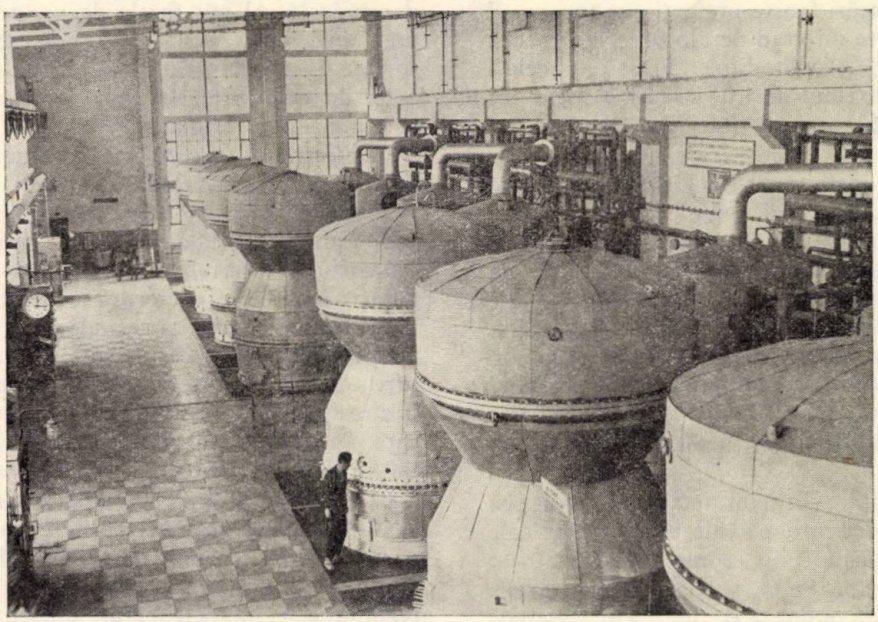
cu șase moli oxid de etilenă se comportă similar unui agent neionic tipic, respectiv atinge pentru 0,5% o valoare a tensiunii superficiale care rămîne statică cu creșterea concentrației de produs în soluție.

Pentru celelalte produse studiate aportul grupărilor etoxi adiționate la alcoolii inițiali constă în scăderea tensiunilor superficiale, fără însă a se atinge minimum în intervalul studiat (0,1—2%).

Scăderea tensiunilor superficiale în soluție este liniară cu concentrația în tot acest interval. Este de remarcat că în cazul tuturor alcoolilor studiați, produsele etoxilate cu 4 moli prezintă pentru toate concentrațiile valori ale tensiunilor superficiale mai mari decît cei etoxilați cu doi și șase moli oxid de etilenă, ceea ce nu poate fi explicat decît prin influența reciprocă negativă a produselor omologe care se formează pentru gradul respectiv de etoxilare.

Bibliografie

1. Stockburger, G. J. și Brandner, J. D. În: J. Am. Oil Chem. Soc., 40, nr. 10, 1963, p. 590.
2. Gee, G., Higginson, W. C. E., Levesey, P. și Taylor, K. Y. În: J. Chem. Soc., apr. 1959, p. 1 338.
3. Gee, G., Higginson, W. C. E. și Merrall, G. T. În: J. Chem. Soc., apr. 1959, p. 1 345.
4. * * * Brevet francez 1338886, oct. 1963, CA, 60. 1964, p. 4 347.
5. Jelescu, E., Stoica, R., Maurer, E., Ivănescu, I. și Albrecht, B. În: Rev. Chim., 17, nr. 9, 1966, p. 523.
6. Pokorskii, V. N. și Riscenko, N. F. În: Neftepererabotka i Neftehimiia, nr. 6, 1966, p. 30.



Combinatul de îngrășăminte cu azot AZOCHIM—Piatra Neamț.
Hala de oxidare a amoniacului.

D. Marcus

CERCETĂRI PRIVIND DEFERIZAREA UNOR DIATOMITE ȘI CALITĂȚILE PRODUSELOR OBȚINUTE

În publicații anterioare [1—4] s-au arătat rezultatele obținute în legătură cu prelucrarea și înnobilarea unor materiale diatomitice indigene. Aceste date se referă în special la zăcăminte caracterizate prin conținut relativ scăzut de fier și bogate în argile, analizele chimice ale acestora indicînd Fe_2O_3 1,8—2,8% și Al_2O_3 9,5—11,0%. Eliminarea acestor impurități principale ale zăcămîntului de diatomit este obligatorie pentru obținerea unor produse de calitate. Dacă pentru prima impuritate se poate recurge și la «blocarea» sa prin trecerea în compuși insolubili, care să nu afecteze culoarea albă a produsului, îndepărtarea argilelor trebuie făcută pe cale mecanică sau chimică [5, 6], pentru a asigura proprietăți specifice unor sorturi de diatomit de calitate superioară. În prelucrarea zăcămintelor de diatomit apare obligatorie și calcinarea în vederea eliminării substanțelor organice existente, realizînd totodată și o parțială modificare structurală a diatomitului, necesară pentru sorturile folosite ca adaosuri de filtrare. «Blocarea» fierului se realizează curent industrial, prin calcinarea diatomitului cu diverse adaosuri care duc la formarea unor compuși ai fierului (silicați, fosfați etc.), care nu alterează proprietățile fizice ale produsului. Aceasta explică conținutul ridicat de Fe_2O_3 al unor produse străine, care au totuși un grad de alb avansat și dau bune rezultate la filtrări foarte pretențioase (produsul Hyfluo Super Cel are un grad de alb 95% și un conținut de Fe_2O_3 1,22%, Cellite Super Floss are același grad de alb la un conținut de 1,0% Fe_2O_3, în timp ce produsul Cellite 263 are un grad de alb 96% și Fe_2O_3 2,66%).

Pentru calitățile de diatomit din țară cercetate s-au obținut rezultatele cele mai bune de blocare sau eliminare a fierului prezent în cazul calcinării cu adaosuri [3] — deferizare pe cale uscată — sau la tratarea cu acid sub presiune [4] — deferizare pe cale umedă — sau la aplicarea ambelor căi de deferizare. Deferizarea pe cale uscată a dus la grade de alb avansate și la o scădere a conținutului de fier cînd s-au prelucrat materiale cu 0,5—0,6% Fe_2O_3, dar nu s-au putut atinge performanțele realizate prin tratarea sub presiune.

Lucrările prezentate în continuare au avut ca obiect cercetarea deferizării pe cale uscată și pe cale umedă a diatomitului de Filia, caracterizat printr-un conținut mai ridicat de Fe_2O_3 și mai sărac în argile față de alte zăcăminte indigene studiate. Cu materiale din acest zăcămînt s-au mai făcut cercetări de deferizare pe cale electrochimică [7], dar s-a ales o probă cu conținut de 2,57% Fe_2O_3, care era apropiat de cel al altor zăcăminte indigene.

Materia primă folosită în lucrările efectuate în pilot* constituie o probă recoltată în mod corespunzător pentru a fi reprezentativă pentru straturile de zăcămînt cel mai intens impurificate. Materialul care constituie obiectul cercetării se caracterizează prin prezența unor granule de nisip de dimensiuni mai mari decît cele existente în alte zăcăminte indigene, ceea ce desigur favorizează posibilitățile de separare a acestuia de frustulele diatomeelor în operații tehnologice adecvate. Din analiza mineralogică a diverselor mostre recoltate din zăcămînt rezultă un conținut mediu de circa 65% SiO_2 diatomitic, circa 30% SiO_2 cuarțos și circa 5% silicați, fierul fiind sub formă limonitică. Dintre diatomee predomină formele circulare și ovoidale, în totalitate sfărîmate. Compoziția chimică a diatomitului brut prelucrat în pilot este: SiO_2 84,86—87,79%; Fe_2O_3 3,27—4,98%; Al_2O_3 2,12—4,35%; CaO 0,47—1,15%; MgO 0,1—0,8%; P.C. 4,0—10,2%. Materialul supus deferizării nu a suferit prelucrări anterioare (denisipare, sortare etc.), care ușurează mult această operație, datorită unei separări parțiale prealabile a impurităților, deoarece s-a urmărit a se stabili efectul acestui proces în cele mai grele condiții de lucru, deși un flux tehnologic complet cuprinde [5, 6] atît fazele de prelucrare și purificare prealabilă deferizării cît și cele de dezintegrare și sortare (eventual tratări suplimentare) care succed fazei de deferizare. În anumite cazuri s-a procedat la o denisipare primară.

Deferizarea uscată s-a efectuat într-un cuptor rotativ, cu lungimea de 8 m, turația variabilă și cu o durată de trecere a materialului de 30—45 min. Materialul supus calcinării a fost granulat în prealabil, dimensiunea granulelor fiind de 2—5 mm. Adaosul pentru deferizare — clorura de sodiu — s-a efectuat în faza lichidă necesară granulării, în care s-au adăugat mici cantități de silicat de sodiu. În acest mod dispersarea adaosurilor în materialul de calcinat și omogenizarea acestuia sînt mult ameliorate față de amestecarea în stare solidă. Adaosul de silicat de sodiu raportat la diatomit a fost de 1,5—2%, iar cel de NaCl de 5—12,5%, umiditatea granulelor fiind de 20—26%.

S-a urmărit procesul de deferizare în cazul calcinărilor efectuate la 850—1 050°C, în atmosferă oxidantă și reducătoare, prin gradul de alb al produsului rezultat, ca și în unele lucrări anterioare [3, 7], contro-

* Lucrările s-au făcut de ICECHIM într-un pilot amenajat la UPSOM.

Tabela 1

MERSUL DEFERIZĂRII ÎN DIVERSE CONDIȚII DE CALCINARE

Adaosuri, %		Temperatura, °C	Atmosfera în cuptor	Aspectul materialului calcinat	Conținutul total Fe_2O_3, *	
NaCl	$Na_2O \cdot SiO_2$				înainte calcinare	după calcinare
12,5	2	850—880	oxidantă	cărămiziu	4,15	3,05
12,5	2	850—890	reducătoare	galben pînă la cenușiu	4,15	2,87
12,0	1,5	930—950	oxidantă	cărămiziu-închis; granule dure	4,22	3,32
12,0	1,5	920—950	puternic-reducătoare	grad de alb — 68%; granule friabile; prezente incluziuni de nisip grobe, colorate cenușiu	4,22	2,13
10,0	1,5	1 000—1 040	oxidantă	cafeniu-închis, început de sinterizare	3,86	2,95
10,0	1,5	1 000—1 040	puternic-reducătoare	cenușiu, cu incluziuni accentuat colorate; granule dure	3,86	2,64

* În toate cazurile are loc o reducere a conținutului de fier, dar « blocarea » acestuia apare numai în cazul calcinărilor reducătoare, cînd se formează compuși ai fierului bivalent, care nu colorează produsul.

lîndu-se, totodată, conținutul de fier înainte și după calcinarea diatomitului. Rezultatele obținute sînt înscrise în tabela 1. La variații de durată de calcinare în limitele amintite nu s-au observat modificări de culoare sau ale conținutului de fier în materialul calcinat.

Din datele obținute rezultă evident condiția optimă de deferizare uscată — circa 950°C în atmosferă puternic reducătoare, cînd au loc și o eliminare mai avansată a fierului prezent și o « blocare » mai eficientă. În aceste condiții de deferizare, s-a urmărit reducerea adaosului de NaCl, pentru a obține produse cu un conținut de clor cît mai redus. Absența clorului solubil în produsele diatomitice de calitate este obligatorie, pentru a evita impurificarea mediului de filtrare cu acest anion. Spălarea pînă la eliminarea Cl^- în materialul calcinat este inaplicabilă tehnologic. Ca atare, s-au făcut încercări cu adaosuri de NaCl pînă la 5%, urmărindu-se gradul de alb și clorul solubil în produsele deferizate. Din rezultatele înscrise în figura 1 reiese evident că scăderea adaosului de deferizare micșorează conținutul de clor solubil pînă sub 0,1%, dar gradul de alb se reduce simțitor (pînă la 61%).

Aceste rezultate au impus să se opereze cu material denisipat în prealabil. Deferizarea uscată a decurs mai bine în acest caz, la adaosuri de 5—7% NaCl obținîndu-se grade de alb de 71, respectiv 73%, iar clorul solubil în produs s-a menținut la aceleași valori ca și cele înregistrate în figură pentru aceste cantități de adaos.

Materialul obținut prin deferizare uscată, calcinat la circa 950°C în atmosferă puternic reducătoare cu un adaos de NaCl 5—7% și de silicat de sodiu 1,5%, se poate dezintegra ușor, permițînd o sortare avansată a nisipului și silicaților formați, prin operații tehnologice adecvate. Aceste premise sînt foarte importante pentru obținerea produselor de calitate fără a distruge avansat structura diatomitică în cursul unor operații mecanice dure.

Greutatea volumetrică a materialului deferizat uscat, nesortat, avînd valori de circa 300 000 g/m³ și porozitatea sa fiind de 60%, s-a conchis că este necesară urmărirea deferizării umede pentru a stabili posibilitatea realizării din această materie primă a unor produse de calitate superioară, echivalente cu produsele străine recunoscute.

Deferizarea umedă s-a făcut prin tratare cu acid sulfuric în autoclavă, în condițiile studiate anterior [4]. S-a lucrat la presiuni de 5,5—6,0 atm și temperaturi de 160—162°C, durata fiind de o oră. După spălare, materialul s-a calcinat la 950°C, timp de $1^1/_2$ ore, ca atare, sau după o tratare cu saramură. Adaosul de NaCl a fost de 5%. În acest mod s-au prelucrat atît materialul recoltat direct din zăcămînt, cît și cel denisipat, înainte de a fi supus deferizării. În primul caz, se constată că nisipul grosier s-a păstrat în aceleași limite de dimensiuni în materialul deferizat ca și în materialul brut, ceea ce permite separarea sa comodă printr-o sortare pneumatică ulterioară. În cazul materialului denisipat în prealabil se obțin rezultate îmbunătățite față de cele realizate la prelucrarea directă a materialului luat din zăcămînt.

Probele calcinate au un conținut de 97,8—98,5% SiO_2, conținutul de impurități fiind cel indicat în tabela 2. Culoarea produselor obținute este satisfăcătoare, cele calcinate cu adaos avînd un grad de alb de 95%. Materialul calcinat cu sare se prezintă ca o pulbere ușor aglomerată, friabilă și corespunde bine sorturilor de diatomit pentru filtrare. Materialul

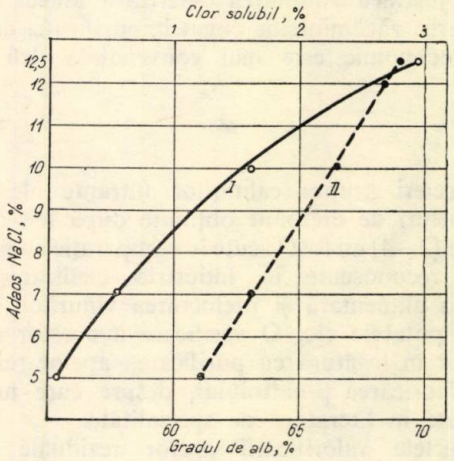


Fig. 1. Variația conținutului de clor (*I*) și a gradului de alb (*II*) în materialul calcinat, în funcție de cantitatea de adaos la deferizare.

Tabela 2

CONȚINUTUL DE IMPURITĂȚI ȘI CARACTERISTICILE FIZICE ALE DIATOMITULUI TRATAT CU H_2SO_4 ÎN AUTOCLAVĂ

Proba	Calcinare după tratare	Conținut, %		Greutate volumetrică netasată, g/m³	Greutate specifică	Suprafață specifică, cm²/g	Porozitate, %
		Fe_2O_3	Al_2O_3				
I	directă	0,064	0,36	178 000		105 000	86,2
	cu adaos	0,056	0,32	168 000	2,17	38 000	
II	directă	0,068	0,45	182 000		103 000	86,5
	cu adaos	0,061	0,40	165 000	2,19	40 500	

tratat în autoclavă și calcinat direct este foarte ușor friabil și este onctuos la pipăit. Indiferent de modul de calcinare (cu sau fără adaos) probele tratate cu acid se dezintegrează incomparabil mai ușor decît cele deferizate uscat, ceea ce presupune condiții net avantajoase pentru prelucrările tehnologice corespunzătoare, în care pereții subțiri ai diatomeelor să nu fie degradați. Aceste avantaje la operația de dispersare a materialului deferizat în autoclavă asigură condițiile realizării unor produse de calitate superioară cu caracteristici fizice comparabile cu ale produselor străine recunoscute.

Din datele tabelei 2, în care se prezintă calitățile unor produse de diatomit nesortate, se constată ușor că prin tratarea cu acid în autoclavă se pot obține, din materialele diatomitice cu un conținut bogat în fier, produse foarte avansat deferizate, care au un grad de alb foarte ridicat. Aceste produse au suprafața specifică și o porozitate foarte bună, care nu pot fi realizate în nici un caz prin deferizarea uscată. La produsele străine comparate s-au determinat prin aceleași metode următoarele caracteristici fizice: Hyfluo Super Cel — suprafața specifică 50 650 cm²/g, porozitate 73%, Cellite Super Floss — suprafața specifică 19 500 cm²/g și porozitatea 72%, Cellite 263 — suprafața specifică 9 250 cm²/g, porozitate 58%. Trebuie considerate și avantajele incontestabile la faza de dezintegrare a materialului calcinat, care în acest caz se realizează mai ușor, necesitînd un « efort de măcinare» mult mai mic, ceea ce duce la evitarea distrugerii avansate a structurii diatomitice. Toate acestea justifică adoptarea deferizării umede pentru prelucrarea zăcămintelor bogat impurificate, deși sub aspect economic este mai convenabilă deferizarea uscată.

★

Aprecieri asupra calităților filtrante ale diferitelor sorturi de diatomit obținute după tehnologiile amintite [2—4] au fost făcute în comparație cu produse străine recunoscute în industria medicamentelor, industria alimentară și prelucrarea vinurilor, filtrări de ape potabile etc. O verificare a acestor calități s-a făcut în legătură cu purificarea apelor reziduale de la fabricarea β-naftolului, despre care nu s-au găsit date în literatura de specialitate.

Aspectele valorificării apelor reziduale de la fabricarea β-naftolului au mai fost discutate în lucrări anterioare [8—9], arătîndu-se căile de obținere din aceste ape a sulfatului de sodiu de calitate corespunzătoare producerii sulfurii de sodiu. Pentru a obține un produs mai curat după atomizare, cu o greutate volumetrică mai mare și o capacitate de prăfuire mai mică, s-a pus problema purificării prealabile a acestor ape. Eliminarea substanțelor organice prezente [8] asigură și condiții avantajoase la formarea picăturilor în duzele sub presiune, datorită modificării tensiunii superficiale a soluției, care are un rol important în acest proces [10—12].

S-au cercetat diferiți adsorbanți, care să rețină substanțele organice ce colorau apele reziduale pînă la brun-negru. Încercările calitative de decolorare au arătat că în acest scop nu sînt adecvați cărbunii activați, lignitul, pămîntul decolorant (vegetalin), singurele rezultate promițătoare obținîndu-se în cazul diatomitului tratat cu acid sub presiune (deferizat pe cale umedă).

Modul de lucru adoptat a fost următorul: se agită apa reziduală, la 50—55°C (temperatură cu care iese din fabricația β-naftolului) cu o cantitate de adaos (diatomit) un timp anumit. După filtrare se separă « apa tratată» care urma să intre la atomizare pentru obținerea sulfatului de sodiu.

« Materia primă» supusă tratării cu diatomit are următoarele caracteristici: culoare—brun-negricioasă; absorbția la 600 nm — 1,65; conținut de sulfat de sodiu — 270 000—275 000 g/m³; sulfit de sodiu — 112—115 g/m³; β-naftol — 3 000—3 200 g/m³ (peste limita de solubilitate, datorită probabil și antrenărilor mecanice).

Primul parametru cercetat a fost durata « tratării», variind timpul de agitare între 5 și 60 min. Rezultatele înscrise în tabela 3 arată clar că o durată de contact de 15 min este cu totul suficientă și chiar după 10 min se realizează o scădere eficientă a conținutului de β-naftol.

La durate de 15 min s-a urmărit influența micșorării cantității de adaos de la 10 la 4%, obținîndu-se datele înscrise în tabela 4. Se observă că la reducerea cantității de adaos adsorbant eliminarea β-naftolului se înrăutățește, ceea ce este vizibil mai ales la valori mai mici de 8% adaos.

O dată cu scăderea conținutului de substanțe organice în apele tratate, se constată și o scădere a conținutului de săruri anorganice. Dacă în condiții

Tabela 3

INFLUENȚA DURATEI DE TRATARE CU DIATOMIT ASUPRA ELIMINĂRII β-NAFTOLULUI DIN APELE REZIDUALE

Caracteristica	Durata de tratare, min					
	0	5	10	15	30	60
Culoarea	brun-negru	brun	roșietică	portocaliu-deschis		
Absorbția la 600 nm	1,65	0,85	0,52	0,33	0,30	0,31
Conținut β-naftol, g/m³	3 200	2 400	1 900	1 700	1 800	1 700

Tabela 4

INFLUENȚA CANTITĂȚII DE ADAOS (DIATOMIT) ASUPRA ELIMINĂRII β-NAFTOLULUI DIN APELE REZIDUALE

Caracteristica	Cantitatea de adaos, %				
	0	4	6	8	10
Culoarea	brun-negru	brun	roșie-tică	porto-calie	porto-caliu-deschis
Absorbția la 600 nm	1,65	1,08	0,84	0,50	0,33
Conținut de β-naftol, g/m³	3 200	2 800	2 300	1 800	1 700
Viteza de filtrare, m³/m²/h	—	0,720	0,700	0,680	0,650

optime de tratare se reține 48% din β-naftolul prezent, sulfatul de sodiu scade cu 10%, iar sulfitul cu 11%. Aceste cantități de săruri, ca și β-naftolul, trebuie recuperate, pierderea lor influențînd prețul de cost. S-au făcut spălări cu apă ale stratului adsorbant de pe filtru. Apele de spălare reintrînd în circuitul de fabricație a β-naftolului, nu mai au loc pierderile amintite. Fiecare spălare s-a făcut cu volume de apă corespunzătoare unui raport lichid: solid de 4:1. Turtele au fost spălate consecutiv de patru ori, urmărindu-se variația conținuturilor de săruri și β-naftol în ape și în diatomit. Din datele tabelei 5 reiese că după prima spălare se antrenează cea mai mare parte din substanțele reținute, a treia și a patra spălare fiind fără importanță. După două spălări, tot β-naftolul și sulfatul este spălat, sulfitul spălîndu-se mai greu.

Față de aceste rezultate s-a încercat reutilizarea adsorbantului spălat. Diatomitul a fost reintrodus în circuit ca atare sau după o uscare. S-a constatat o oarecare scădere a capacității de reținere a β-naftolului în condițiile recirculării. De la un conținut inițial de 3 000 g/m³ s-a realizat în primul caz un conținut de 2 600 g/m³ și în al doilea caz un conținut de 2 000 g/m³.

O dată stabilită tehnologia de tratare a apelor reziduale de la fabricarea β-naftolului, s-au făcut cercetări comparative între diferite sorturi de diatomit din țară și străine. Rezultatele sînt înscrise în tabela 6, pentru condiții identice de tratare.

Se constată ușor că cele mai bune reținere de β-naftol și cea mai avansată decolorare a apelor

Tabela 5

VARIAȚIA CONȚINUTURILOR DE SĂRURI ȘI A CARACTERISTICILOR APELOR DE SPĂLARE A TURTELOR DE DIATOMIT

Caracteristica	Apa după spălarea:			
	1	a 2-a	a 3-a	a 4-a
Culoarea	brun-închis	roșietică	gălbuie	incoloră
Absorbția la 600 nm	1,24	0,80	0,16	0,01
Conținut β-naftol, g/m³	1 300	100	—	—
Conținut sulfat, g/m³	76 000	12 000	—	—
Conținut sulfit, g/m³	20 000	11 000	3 000	—
Viteza de filtrare, m³/m²/h	1,150	1,200	1,200	1,200

Tabela 6

COMPARAȚII ÎNTRE CAPACITATEA DE REȚINERE A β-NAFTOLULUI DE CĂTRE DIFERITE SORTURI DE DIATOMIT

Nr. crt.	Adaosul adsorbant	Caracteristicile apei reziduale tratate	
		conținut de β-naftol, g/m³	absorbția la 600 nm
1	—	3 100	1,55
2	Diatomit indigen tratat sub presiune cu acid	1 700	0,33
3	Vicamit D (diatomit Filia deferizat pe cale uscată)	2 050	1,04
4	Vicamit C (diatomit Filia calcinat)	2 900	2
5	Vicamit C/I	2 600	1,14
6	Cellite Super Floss	2 700	1,12
7	Standard Super-Cel	2 600	0,68
8	Hyflo Super-Cel	2 700	0,53
9	Cellite-110	2 700	0,52
10	Cellite-263	2 800	0,71

reziduale s-a reușit în cazul utilizării diatomitului tratat cu acid sub presiune. Este de reținut că produsele străine, în special ultimele patru din tabela 6, au o foarte bună capacitate de decolorare, dar nici în aceste cazuri reținerea de β-naftol nu a fost egală cu cea în cazul diatomitului deferizat sub presiune. Neconcordanța scăderii conținutului de β-naftol cu cea a absorbției se explică prin prezența a numeroase alte substanțe organice [8], impurități cărora li se datorează colorația apelor reziduale.

Capacitatea foarte bună de reținere a substanțelor organice reprezintă o verificare a calităților deosebite ale sorturilor obținute prin prelucrarea adecvată a unor zăcăminte de diatomit puternic impurificate.

Rezultatele obținute în comparație cu produsele străine și cele deferizate pe cale uscată duc la concluzia că prin deferizarea cu acid sub presiune a diatomitului se pot obține produse cu calități adsorbante remarcabile, care nu pot fi atinse pe altă cale.

Bibliografie

1. Kalman, A., Ropceanu, F., Creangă, L. ș.a. Prelucrarea diatomitelor românești și posibilitățile lor de utilizare. I. În: Rev. Chim., 8, nr. 3, 1957, p. 158–162.
2. Kalman, A., Budici, G., Creangă, L., Marcus, D. ș.a. Prelucrarea diatomitelor românești și posibilitățile lor de utilizare. II. În: Rev. Chim., 9, nr. 7–8, 1958, p. 394–398.
3. Șerban, E., Creangă, L. și Marcus, D. Prelucrarea zăcămintelor indigene de diatomit în vederea utilizării lor la filtrări și umpluturi. În: Rev. Chim. 13, nr. 12, 1962, p. 718–723.
4. Marcus, D. și Creangă, L. Obținerea sorturilor superioare de diatomit pentru filtrare și umpluturi. În: Rev. Chim., 15, nr. 11, 1964, p. 671–674.
5. Keiner, F. Kieselgur, Gewinung, Veredlung u. Anwendung, Stuttgart, 1951, p. 139 ș.a.
6. Hull, Q. W., Kell, H. ș.a. Pământul de diatomee. În: Ind. Eng. Chem., 45, nr. 2, 1953, p. 256–269.
7. Gruder, G., Căluşaru, A. și Răducanu, C. Înnobilarea unor materiale naturale pe cale electrochimică. În: Rev. Chim., 9, nr. 7–8, 1958, p. 361–366.
8. Potop, P. și Marcus, D. Obținerea sulfatului de sodiu din soluții reziduale. În: Rev. Chim., 13, nr. 8, 1962, p. 458–464.
9. Potop, P. și Marcus, D. În: Brit. Chem. Eng., 8, nr. 4, 1963, p. 223–224.
10. Belcher, W. D., Smith, A. D. și Cook, M. E. Spray drying equipment din « Encyclopedia of Chemical Process Equipment », Reinhold Publ. Corp., New York, 1964, p. 861–874.
11. Dăscălescu, A. Uscarea, București, Editura tehnică, 1964, cap. XV, p. 270–288.
12. Kneule, Fr. Das Trocknen, Zerstäubungstrockner, Grundlange der Chemischen Technick, 6, Verlag H. R. Sauerländer et Co, Aarau u. Frankfurt a. Mein, 1959, p. 210–228.

E. Ionescu, Laurenţia Cristescu şi Gh. Chiriţă

POSIBILITATEA PRODUCERII SUPERFOSFATULUI CONCENTRAT ÎN INSTALAŢIILE EXISTENTE DE SUPERFOSFAT SIMPLU

Ramura industriei de îngrăşăminte chimice prezintă una dintre cele mai spectaculoase creşteri ale producţiei din timpurile noastre, motivată de necesitatea crescîndă de alimente.

Creşterile medii anuale ale producţiei în lume sînt de circa 10%. Astfel, în anul agricol 1964—1965 s-au consumat 42 mil. t substanţă activă ($N + P_2O_5 + K_2O$), cu 10,9% mai mult decît în perioada 1963—1964 [1].

Repartizat pe elemente nutritive, consumul a fost de : 16,47 mil. t azot, 13,68 mil. t P_2O_5, 12,0 mil. t K_2O.

Statisticile recente arată nu numai o schimbare în raportul $N:P_2O_5 : K_2O$, în sensul creşterii proporţiei de îngrăşăminte cu azot, dar şi o tendinţă de creştere continuă a proporţiei de îngrăşăminte concentrate.

În ceea ce priveşte îngrăşămintele cu fosfor, se constată o tendinţă de scădere a producţiei de superfosfat simplu şi de creştere a aceleia de superfosfat concentrat şi de îngrăşăminte complexe.

Creşterea producţiei principalelor grupe de îngrăşăminte cu fosfor se prezintă în figura 1 [2].

Din datele prezentate în figura 1, reiese tendinţa de creştere a producţiei de superfosfat concentrat, atît în Europa, cît şi — mai ales — în America.

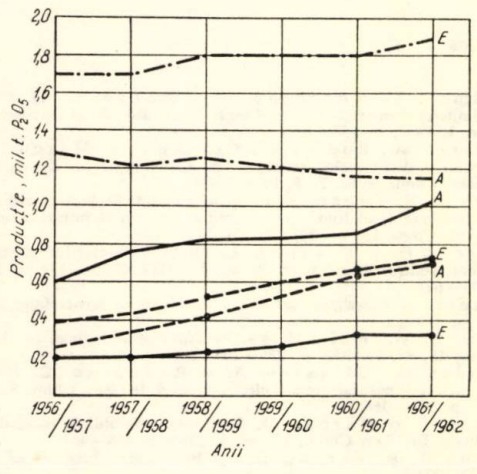


Fig. 1. Creşterea producţiei de îngrăşăminte cu fosfor în Europa (*E*) şi America de Nord şi Centrală (*A*):
—·—superfosfat simplu; —— superfosfat concentrat; - - - complexe.

Utilizarea acestui îngrăşămînt în S.U.A. se face în special sub formă granulată, în amestec cu alte îngrăşăminte.

În ţara noastră, industria de îngrăşăminte ocupă unul dintre primele locuri în cadrul planurilor de dezvoltare economică, în scopul recuperării rămînerii în urmă în acest domeniu. Astfel, planul de dezvoltare a economiei naţionale prevede următoarea dinamică a producţiei de îngrăşăminte în perioada 1966—1967:

Anii	1966	1967	1968	1969	1970
mii t substanţă activă	495,2	671	760—790	1 200—1 235	1 300—1 328

Ca urmare a acestei dezvoltări rapide, se apreciază că în 1970 se va atinge un consum de 110 kg substanţă activă/ha pămînt arabil, creîndu-se astfel una dintre premisele creşterii producţiei agricole la hectar.

Ritmul accelerat de creştere a acestei producţii măreşte atenţia asupra aspectelor ei economice, şi anume: cheltuielile de investiţie, de producţie, dar şi de transport, depozitare şi încorporare, precum şi eficacitatea în ceea ce priveşte creşterea producţiei agricole.

Analiza economică complexă care a ţinut seamă de toţi aceşti factori recomandă folosirea îngrăşămintelor concentrate, care conţin în mare proporţie fosforul sub forme solubile în apă — adică fosfat monocalcic (superfosfat concentrat) sau fosfaţi de amoniu (îngrăşăminte complexe).

Concentraţia ridicată în substanţe nutritive are urmări directe asupra cheltuielilor de ambalare, transport, depozitare şi încorporare, acestea reducîndu-se proporţional cu creşterea concentraţiei. Acelaşi factor influenţează însă şi unele capitole ale investiţiei, mai ales depozitarea produsului finit.

Pentru orientare, în tabela 1 se prezintă date privind investiţiile pentru îngrăşămintele fosfatice [3].

Din datele tabelei rezultă că investiţiile pe tona de P_2O_5 scad în ordinea: acid fosforic, superfosfat concentrat — procedeul lichid, superfosfat normal, îngrăşăminte complexe, superfosfat concentrat — procedeul solid.

Tabela 1

INVESTIȚIILE PENTRU ÎNGRĂȘĂMINTE FOSFATICE (ÎN DOLARI)

Felul îngrășămîntului	Capacitatea, t P_2O_5/an	Cheltuieli de investiții			
		inst. tehn.	depozit produse	total	$/t P_2O_5
Superfosfat normal (20% — P_2O_5)	21 700	400 000	400 000	800 000	37
Acid fosforic (54% P_2O_5) pe cale umedă	34 000	4 344 000	210 000	4 554 000	134
Superfosfat concentrat (46% P_2O_5) negranulat — procedeul solid	47 900	300 000	700 000	1 000 000	21,5
Superfosfat concentrat (46% P_2O_5) granulat — procedeul lichid	47 900	1 300 000	700 000	2 000 000	42
Fosfat diamoniacal (18% N, 46% P_2O_5)	34 000	600 000	550 000	1 150 000	34

Este evident că aceste cifre au o valoare relativă; ele nu reprezintă estimări în condițiile țării noastre, dar pot indica raportul aproximativ al investițiilor pentru diferitele produse comparate.

Pe de altă parte, prețurile de vînzare ale acestor produse în S.U.A. se prezintă (convertite pentru tona de P_2O_5) astfel [4]:

Produsul	Dolari *
Superfosfat normal	113
Superfosfat concentrat praf	123
Fosfat diamoniacal (18:46)	126
Acid fosforic (54% P_2O_5)	176

* S-a indicat cota din prețul de vînzare, dedusă din raportul dintre costul materiei prime fosfatice și total cost materie primă.

Din datele prezentate rezultă că prețul de vînzare al superfosfatului concentrat se situează între cel al superfosfatului simplu și cel al fosfaților de amoniu. Superfosfatul concentrat pare să însumeze avantajele atît ale superfosfatului normal (cheltuieli de prelucrare reduse), cît și pe cele ale fosfaților de amoniu (concentrație mare), fiind aparent mai economic din punctul de vedere al investițiilor.

Ca urmare a acestor aprecieri prealabile, s-a căutat să se precizeze prin cercetări de laborator, pilot și verificări în instalația industrială posibilitatea producerii superfosfatului concentrat în instalațiile existente de superfosfat normal (simplu), care funcționează după procedeul continuu cu reactor Standaert Moritz.

Cercetările prezentate sînt o continuare a unor cercetări mai vechi efectuate cu rocă fosfatică din R.D. Vietnam [5].

Lucrări experimentale

Încercări de laborator. Încercările de laborator au avut drept scop stabilirea parametrilor optimi de obținere a superfosfatului concentrat din apatita de Kola sau fosforitul de Israel și acidul fosforic fabricat la una din unitățile din țară.

S-a studiat influența principalilor factori asupra gradului de descompunere și calității produsului, și anume: norma de acid, temperatura acidului și durata de maturizare.

Modul de lucru. În laborator, probele au fost efectuate discontinuu, adăugîndu-se în balonul cu acid, adus la temperatura propusă, roca fosfatică timp de 30 s, sub agitare mecanică. Agitarea s-a continuat încă 3 min, în cazul apatitei de Kola, și 2 min, în cazul fosforitului de Israel. Cînd se folosește apatită de Kola, pentru îmbunătățirea friabilității produsului se adaugă carbonat de calciu, în proporție de 3% în raport cu roca fosfatică, norma de acid mărindu-se corespunzător.

Produsul obținut după malaxare se trece într-un vas izolat termic, pentru a se urmări variația temperaturii în faza de reacție.

Maturizarea produsului s-a făcut la temperatura camerei, urmărindu-se variația gradului de descompunere a rocii *K* la diferite perioade de păstrare.

Tabela 2

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A MATERIILOR PRIME

Materia primă	Analiza chimică, %							
	P_2O_5 tot.	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	F	CO_2	H_2O
Apatită de Kola	39,5	52,6	1,0	1,0	0,42	2,90	0,12	0,62
Fosforit de Israel	31,69	52,75	0,70	0,40	—	3,80	6,50	0,80
	P_2O_5 tot.	P_2O_5 vol.	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	F	SiO_2	Z*
Acid fosforic din apatită de Kola	54,0	51,05	abs.	0,96	0,82	0,59	0,12	5,5

* Gradul de neutralizare al acidului fosforic, %.

Norma de acid s-a calculat conform relației:

$$R = \frac{2{,}33(P_2O_5 \text{ rocă}) + 3{,}22(CO_2)}{P_2O_5 \text{ liber}} \times 100,$$

în care:

P_2O_5 rocă este conținutul de P_2O_5 în rocă;
CO_2 — % CO_2 în calcar;
P_2O_5 liber — % P_2O_5 titrabil în acid.

Materiile prime. Materiile prime folosite pentru obținerea în laborator a superfosfatului concentrat au avut compoziția chimică redată în tabela 2.

Rezultatele obținute funcție de parametrii de lucru sînt prezentate în tabela 3.

Încercări în instalația-pilot. Instalația în care s-au făcut încercările de obținere a superfosfatului concentrat constă dintr-un malaxor de tip vertical, compartimentat, prevăzut cu trei agitatoare cu palete, în care s-au amestecat roca fosfatică cu acidul fosforic, un malaxor de tip orizontal cu melc, în care s-a făcut amestecul pulpei cu carbonat de calciu (numai în cazul folosirii apatitei de Kola). Pentru faza de coacere pulpa se trece în recipiente izolate termic, din care se trece apoi în grămadă pentru maturizare.

Caracteristicile materiilor prime folosite la încercările-pilot se prezintă în tabela 4, iar curba granulometrică în figura 2.

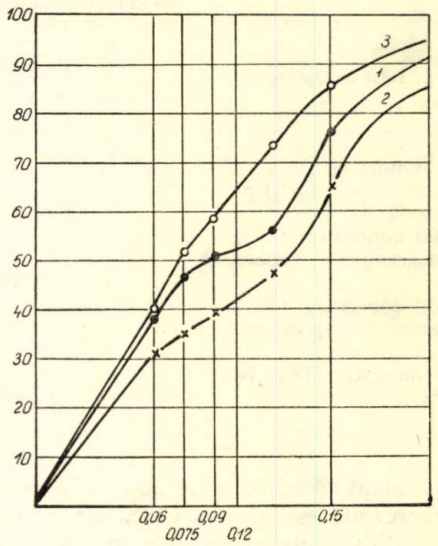


Fig. 2. Curbele granulometrice ale rocii fosfatice folosite în încercările-pilot și industriale la fabricarea superfosfatului concentrat:
1 — apatită Kola pilot; *2* — fosforit Israel pilot și industrial; *3* — apatită Kola industrial.

În pilot s-a verificat influența normei, temperaturii și timpului de coacere asupra gradului de descompunere a rocii. Condițiile de lucru și analiza produsului finit obținut în instalația-pilot cu cele două materii prime fosfatice se dau în tabela 5.

Tabela 3

VARIAȚIA COMPOZIȚIEI ȘI A GRADULUI DE DESCOMPUNERE FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE LUCRU, LA OBȚINEREA SUPERFOSFATULUI CONCENTRAT

Nr. crt.	Temperatura acid, °C	Norma de acid	Timp de păstrare, zile	Analiza chimică, %							
				P_2O_5 tot.	P_2O_5 asim.	P_2O_5 s.a.	acidit.	H_2O	η as	η s.a.	K
1*	55	Stoichio-	1	48,14	43,92	42,96	11,18	12,59	91,5	89,0	69,7
		metric	7	48,15	45,35	44,36	9,57	11,53	94,0	92,0	80,6
			14	48,5	46,0	44,7	7,2	11,0	95,0	92,3	82,0
2*	25	Stoichio-	1	47,60	43,93	42,96	11,71	13,40	92,0	90,0	73,5
		metric	7	47,90	45,34	43,81	8,75	12,68	94,8	91,5	81,6
			14	48,10	45,68	45,05	7,15	12,00	95,0	93,6	82,6
3**	55	Stoichio-	1	47,63	44,76	43,84	9,9	14,3	93,9	91,8	68,9
		metric	7	47,83	46,78	45,15	6,39	13,4	98,0	94,5	88,4
			10	48,13	47,56	46,4	5,89	12,20	98,81	96,40	93,8

* Probele s-au efectuat cu apatită de Kola.
** Probele s-au efectuat cu fosforit de Israel.

Tabela 4

COMPOZIȚIA MATERIILOR PRIME FOLOSITE ÎN EXPERIMENTĂRILE-PILOT

Materia primă	P_2O_5 tot.	P_2O_5 vol.	CaO	SO_4^{2-}	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	F	CO_2	$d_{20\,°C}$	Z
Apatită de Kola	39,0	—	51,6	—	1,74	0,5	1,08	2,94	0,2	—	—
Fosforit de Israel	31,7	—	52,7	—	0,7	0,4	1,52	3,88	6,5	—	—
Acid fosforic I	53,9	49,7	—	2,84	2,0	1,5	—	0,4	—	1,68	7,8
Acid fosforic II	50,2	45,6	—	1,86	—	—	—	0,22	—	1,62	10,0

Notă:
Acidul fosforic I s-a folosit pentru atacul apatitei de Kola.
Acidul fosforic II s-a folosit pentru atacul fosforitului de Israel.

Tabela 5

CONDIȚIILE DE LUCRU ȘI ANALIZA PRODUSULUI FINIT OBȚINUT ÎN ÎNCERCĂRILE DIN INSTALAȚIA-PILOT

Materia primă fosfatică	Concentrație acid, % P_2O_5 vol.	Temperatură acid, °C	Norma de acid	Timp de coacere, min	Timp de maturizare, zile	Analiza chimică, %							
						P_2O_5 tot.	P_2O_5 asim.	P_2O_5 sol. apă	aciditate	H_2O	η as.	η s.a	K
Apatita de Kola	49,7	55	95% din st.	60	1	49,55	46,18	44,50	12,45	10,2	93,2	90,0	74,5
					7	49,58	47,53	45,94	9,22	9,9	95,8	92,6	84,5
	49,7	55	stoich.	60	1	50,2	46,6	45,5	13,6	11,4	92,8	90,6	72,5
					7	50,2	47,0	46,3	11,36	11,16	93,0	91,03	75,3
					14	49,88	47,86	46,3	10,77	10,25	96,0	93,4	84,3
					21	49,63	47,8	46,6	8,95	10,2	96,5	94,0	86,0
	49,7	55	105% din st.	60	1	50,6	48,1	47,6	16,18	14,1	95,6	94,07	80,0
					8	50,6	49,0	48,0	15,6	14,0	97,3	95,3	87,0
					1	49,6	45,6	45,3	13,15	9,9	92,0	91,3	70,0
					7	49,7	46,5	45,5	11,45	10,4	94,1	92,1	78,5
	49,7	27	stoich.	60	14	49,4	47,0	45,8	10,4	11,0	95,3	93,0	82,5
					21	49,77	47,83	46,94	9,56	11,0	96,1	94,1	85,6
Fosforit de Israel	50,2	27	103% din st.	60	1	49,5	47,1	46,81	12,9	11,8	95,1	94,5	77,5
					10	49,5	48,3	47,80	9,33	11,69	97,5	96,5	89,0
	50,2	27	stoich.	60	1	49,6	46,5	45,2	9,9	10,06	93,7	91,1	71,0
					7	49,3	47,1	46,3	6,6	10,04	95,5	94,0	80,0
	45,6	25	stoich.	60	1	48,2	47,7	47,25	8,2	12,87	98,5	98,0	95,0
					10	48,2	47,8	47,3	7,9	12,5	98,5	98,9	95,0

Din datele analitice prezentate în tabela 5 se deduce că norma de acid optimă este cea stoichiometrică. În cazul utilizării unei norme mai mari de acid, produsul se obține cu o umiditate și o aciditate mare, se întărește mai greu, iar consumul specific de acid crește pentru același grad de descompunere a rocii.

În ceea ce privește temperatura acidului s-au obținut grade de descompunere mai bune cu acidul a cărui temperatură a fost de 55°C, folosind pentru atac apatita de Kola. În cazul folosirii fosforitului de Israel, s-a lucrat numai cu acid la temperatura de 25—27°C, datorită reactivității mari a rocii; temperatura influențează direct durata stadiului fluid al pulpei, deci perioada în care cei doi componenți puteau fi amestecați în malaxor în condiții optime.

Ca timp optim de coacere s-a stabilit 60 min, după care materialul are o consistență suficientă pentru a putea fi tăiat, în cazul camerei industriale, de la fabricarea superfosfatului simplu, iar temperatura, ca rezultat al reacției dintre componenții pulpei, ajunge la o valoare maximă.

Variația temperaturii materialului în funcție de timpul de coacere se dă în figura 3.

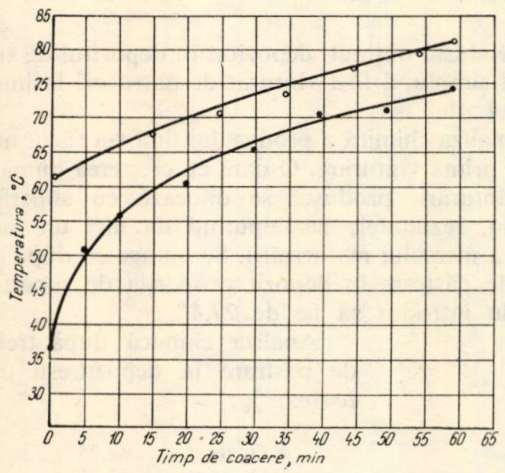


Fig. 3. Variația temperaturii în timpul coacerii, funcție de temperatura acidului fosforic, în cazul lucrului cu apatită de Kola în instalația-pilot:
• — temperatura acidului 27°C; o — temperatura acidului 55°C.

Încercări industriale. Încercările de obținere a superfosfatului concentrat s-au făcut în instalațiile de fabricare a superfosfatului simplu, existente, de tipul Standaert Moritz, de la U.C.—Valea Călugărească și de la USAS—Năvodari.

Instalației de la U.C.—Valea Călugărească i s-au adus următoarele modificări: alimentarea cu apatită și acid fosforic s-a făcut în comparatimentul *1*, iar adaosul de carbonat de calciu în compartimentul *4* al malaxorului. Prin serpentina de răcire a acidului sulfuric s-a introdus abur pentru a se încălzi acidul fosforic la temperatura de 50—55°C.

Caracteristicile materiilor prime folosite se dau în tabela 6, iar analiza granulometrică a apatitei de Kola s-a dat în figura 2.

Tabela 6

COMPOZIȚIA MATERIILOR PRIME FOLOSITE ÎN EXPERIMENTĂRILE INDUSTRIALE CU APATITĂ DE KOLA

Materia primă	Compoziția chimică, %						
	P_2O_5 tot.	P_2O_5 vol.	CaO	H_2SO_4	F	H_2O	Z
Apatită de Kola	39,3	—	50,07	—	2,79	0,24	—
Acid fosforic I	53,07	49,0	—	3,01	0,45	—	7,7

Tabela 7

CARACTERISTICILE PRODUSULUI FINIT OBȚINUT ÎN INSTALAȚIA INDUSTRIALĂ DE LA U.C.–VALEA CĂLUGĂREASCĂ LA FOLOSIREA APATITEI DE KOLA

Timp de maturizare, zile	Analiza chimică, %								
	P_2O_5 tot.	P_2O_5 asim.	P_2O_5 s.a.	Aciditate	SO_4^{2-}	H_2O	η as	η s.a.	K
2	49,2	46,3	45,0	11,34	2,64	9,93	94,0	91,0	77,5
6	48,02	46,01	44,63	10,4	—	9,4	96,0	93,0	84,6
14	46,28	45,19	43,50	9,5	5,05	9,24	97,7	94,1	91,7
20	45,85	44,37	43,05	7,66	—	9,78	97,7	94,0	91,7

În urma rezultatelor obținute în pilot, în instalația industrială s-au propus următorii parametri de lucru, la folosirea apatitei de Kola:

— temperatura acidului: 50—55°C;
— norma de acid: stoichiometrică;
— cantitatea de carbonat de calciu adăugată pentru îmbunătățirea calităților fizice ale produsul finit: 3% față de rocă;
— s-a menținut aceeași capacitate a instalației ca în cazul superfosfatului simplu.

Aparatele de măsură folosite pentru superfosfatul simplu au fost utilizate în bune condiții și la obținerea superfosfatului concentrat.

Caracteristicile produsului finit funcție de durata de maturizare sînt date în tabela 7.

Din tabela 7 rezultă că se obțin grade de descompunere superioare celor obținute în laborator și pilot. După 14 zile de maturizare gradul de descompunere rămîne în limitele aceleiași valori, ceea ce duce la recomandarea ca timpul de maturizare în cazul superfosfatului concentrat obținut din apatită de Kola să fie de circa 15 zile.

Se observă că, pe măsură ce s-au făcut mai multe vînturări, se produce o diluare a produsului în ceea ce privește conținutul în P_2O_5. Această diluare se datorește amestecării superfosfatului concentrat cu superfosfat simplu, deoarece în depozit nu există spațiu disponibil în care acesta să fie depozitat separat.

Făcînd un calcul, după creșterea conținutului de SO_4^{2-}, s-a găsit că după 14 zile de depozitare produsul conținea 93% superfosfat concentrat și 7% superfosfat simplu.

În cazul folosirii ca materie primă fosfatică a fosforitei de Israel, încercările s-au făcut în instalația industrială de obținere a superfosfatului simplu de la USAS — Năvodari, de același tip și capacitate ca și cea de la U.C. — Valea Călugărească. Fosforitul fiind o rocă ușor dezagregabilă, cu conținut ridicat de carbonat de calciu, dă un produs finit cu calități fizice bune, nefiind necesare alte adaosuri pentru îmbunătățirea lor.

Caracteristicile materiilor prime sînt date în tabela 8, iar analiza granulometrică a fosfatului este dată în figura 2.

La instalația existentă nu s-a adus nici o modificare. Etalonarea debitmetrelor s-a făcut astfel încît să se asigure o dozare stoichiometrică a celor două materii prime. Siberul de la gura de descărcare a malaxorului a fost coborît, pentru ca pulpa să rămînă un timp scurt în acesta, în baza experienței din pilot, cînd s-a constatat o tendință de întărire a pulpei în malaxor.

Parametrii de lucru realizați în instalația industrială de la USAS — Năvodari, în condițiile de lucru arătate, au fost:

— norma de acid: stoichiometrică;
— timpul de retenție al pulpei în malaxor: 45 s;
— temperatura pulpei în malaxor: 45—60°C;
— timpul de ședere în cameră: 90 min;
— înălțimea materialului în cameră: 1,50—1,80 m;
— temperatura produsului la ieșirea din cameră: 75—80°C.

Produsul obținut, depozitat în depozitul de superfosfat simplu, a fost vînturat de patru ori la interval de trei zile.

Analiza chimică a produsului finit s-a făcut numai după prima vînturare. O dată cu creșterea numărului de vînturări, produsul se diluează cu superfosfat simplu, rezultatele nemaiputînd da nici un indiciu asupra mersului maturizării. Se ajunge ca după șapte zile de păstrare în depozit proporția de superfosfat simplu introdus să fie de 27,4%.

Analiza chimică după trei zile de păstrare în depozit este următoarea, %:

P_2O_5 total	44,25
P_2O_5 asim.	43,25
P_2O_5 sol. apă	42,22
Aciditate	8,55
SO_4^{2-}	5,75
F	1,5
H_2O	14,1
η as	97,74
η s.a.	95,41
K	90,2

Tabela 8

CARACTERISTICILE MATERIILOR PRIME PENTRU ÎNCERCAREA INDUSTRIALĂ CU FOSFORIT DE ISRAEL

Materia primă	Compoziția chimică, %							
	P_2O_5 tot.	P_2O_5 vol.	SO_4^{2-}	F	CaO	CO_2	H_2O	Z
Fosforit de Israel	30,1	—	—	3,6	50,03	4,0	4,35	—
Acid fosforic	49,5	44,65	5,75	0,40	—	—	—	9,70

Consumurile specifice de materii prime pe tona de P_2O_5 asimilabil se dau în tabela 9.

Tabela 9

CONSUMURILE SPECIFICE DE MATERII PRIME PE TONA DE P_2O_5 ASIMILABIL PENTRU SUPERFOSFATUL CONCENTRAT OBȚINUT DIN FOSFORIT DE ISRAEL ȘI APATITĂ DE KOLA

Pentru produsul obținut din:	Faza	Rocă fosfatică, t P_2O_5	Acid fosforic, t P_2O_5	Calcar, t
Fosforit de Israel	Laborator	0,200	0,817	—
	Pilot	0,232	0,785	—
	Industrial	0,234	0,768	—
Apatită de Kola	Laborator	0,288	0,760	0,0216
	Pilot	0,275	0,755	0,025
	Industrial	0,274	0,760	0,0234

Din compararea consumurilor specifice redate în tabela 9 rezultă că, deși încercările industriale au fost de scurtă durată și realizate în instalațiile existente, fără amenajări speciale, indicii de consum au prezentat valori îmbunătățite față de cele realizate în laborator și pilot, caracterizate prin reducerea raportului de P_2O_5 din acid/P_2O_5 din rocă. Deși acest raport este mai mare în cazul ambelor materii prime decît cel indicat în literatură pentru fosforitul de Florida [3] (3,35 pentru fosforitul de Israel, 2,76 pentru apatita de Kola, față de 2,30 pentru fosforitul de Florida), gradul de descompunere relativ ridicat, de 93% pentru fosforitul de Israel și de 88% pentru apatita de Kola, apare un factor economic determinant pentru aplicarea procesului. Aceasta a sugerat ideea estimării aproximative a economicității unei producții de superfosfat concentrat, cu luarea în considerație a prețurilor de cost în vigoare în țară pentru diferitele produse care intervin în procese, asimilarea tehnologiilor cu grad de complexitate asemănător; de asemenea s-a luat în considerație costul ambalajelor și cheltuielile de utilizare a îngrășămintelor stabilite cu doi ani înainte.

În tabela 10 se prezintă elementele prețului de cost astfel estimat pentru șase produse.

Tabela 10

COSTURILE ESTIMATE ALE UNOR ÎNGRĂȘĂMINTE FOSFATICE (lei/t P_2O_5 ASIMILABIL)

Denumirea produsului	Costuri		
	materii prime	prelucrare	total
Superfosfat simplu praf	2 134	156	2 290
Superfosfat simplu granulat	2 371	220	2 591
Superfosfat concentrat praf	2 737	72	2 809
Superfosfat concentrat granulat	2 866	88	2 954
Superfosfat concentrat granulat (umed)	2 643	350	2 993
Îngrășământ complex (16:48)	3 470	630	4 100

Din tabelă reiese că superfosfatul concentrat rezultă la un preț de cost puțin ridicat față de cel simplu și mult mai scăzut decît al fosfaților de amoniu. Aceasta se datorește, în primul rînd, costului relativ ridicat al acidului fosforic, obținut cu acid sulfuric din pirite, și în al doilea rînd consumului mai redus din această materie primă la producția superfosfatului concentrat decît la fosfații de amoniu (0,760 t față de 1 t).

Ținîndu-se seamă de ambalaj și de cheltuielile însumate de transport, depozitare și încorporare, cît și de concentrația produselor, se ajunge la prețurile de utilizare la ogor indicate în tabela 11.

Tabela 11

PREȚUL DE UTILIZARE LA OGOR A DIFERITELOR ÎNGRĂȘĂMINTE FOSFATICE (lei/t P_2O_5 ASIMILABIL)

Denumirea produsului	Costuri		
	loco fabrică	ambalaj transport aplicare	total
Superfosfat simplu granulat	2 591	1 250	3 841
Superfosfat concentrat granulat	2 954	500	3 454
Îngrășământ complex (16:48)	4 100	392	4 492

Din datele tabelei 11 rezultă că superfosfatul concentrat reprezintă cel mai economic îngrășământ fosfatic — raportul între prețurile de utilizare fiind, față de superfosfatul simplu, luat ca 100, de numai 88 pentru superfosfatul concentrat și de 115 pentru îngrășămintele complexe.

Concluzii

În condițiile unei dezvoltări puternice a industriei de îngrășăminte chimice, în țara noastră se pune problema asigurării economicității maxime în realizarea acestui obiectiv. Tendințele mondiale în dezvoltarea producției, prețul de vînzare și costurile de investiții comparate după datele realizate în alte țări indică superfosfatul concentrat ca unul dintre cele mai indicate tipuri de îngrășăminte fosfatice. Experimentările efectuate în instalațiile existente de superfosfat simplu cu materiile prime folosite curent în țara noastră au arătat posibilitatea realizării acestui produs cu capacități de producție comparabile ca tonaj brut, dar de 2,5 ori mai mari în substanță activă decît la fabricația superfosfatului simplu, și cu parametri tehnologici ușor de respectat. Aceasta a permis stabilirea consumurilor specifice și evaluarea economică, care justifică această modificare în producția fabricilor existente.

Experimentări în curs de realizare permit să se întrevadă posibilitatea prelucrării mai departe a superfosfatului concentrat în îngrășăminte mixte de mare concentrație în condiții avantajoase, ceea ce reprezintă încă un argument în introducerea acestui produs în sortimentul de îngrășăminte chimice din țara noastră.

Bibliografie

1. Sauchelle, V. Dezvoltarea fosfaților în lume. În: Agricultural Chemicals, **21**, nr. 5, mai 1964, p. 64.
2. Loockwood, M. H. Evoluție — schimbarea aspectului industriei de fosfați în S.U.A. În: Commercial Fertilizer, febr. 1962, p. 205.
3. Bixby, D. W. și Rucker, D. L. Îngrășăminte fosfatice, proprietăți și procedee. În: Technical Bull. nr. 8, of the sulphur Institute, febr. 1964.
4. * * * Oil, Paint and Drug Reporter, The Chemical Marketing Newspaper, 2, ian. 1967.
5. Ionescu, E. și Cristescu, L. Obținerea superfosfatului concentrat din roca fosfatică din R. D. Vietnam. În: Rev. Chim, **13**, nr. 2, febr. 1962, p. 70.

S. Trestianu

APLICAŢIILE SPECTROMETRIEI MÖSSBAUER ÎN CHIMIE

I. TRANZIŢIILE γ NUCLEARE ŞI EFECTUL MÖSSBAUER

Studiul tranziţiilor între diferitele niveluri de energie nucleare, atomice sau moleculare constituie obiectul spectroscopiei de emisie şi a celei de absorbţie, metode larg utilizate de chimişti atît în scopul elucidării structurii compuşilor chimici, cît şi ca tehnici analitice. Metodele recente ale spectroscopiei nucleare, ca: rezonanţă magnetică nucleară, rezonanţă magnetică de cuadrupol şi spectrometria Mössbauer, au adus o contribuţie esenţială la majoritatea descoperirilor chimiei făcute în ultimul deceniu. Astfel, în prezent, cercetarea structurii compuşilor organici nu mai poate fi concepută fără folosirea rezonanţei magnetice nucleare, iar pe de altă parte, cu toate că este de dată recentă, spectrometria Mössbauer a devenit un puternic mijloc de investigaţie în chimia compuşilor anorganici şi organo-metalici. Lucrarea de faţă îşi propune să prezinte pe scurt efectul Mössbauer şi informaţiile pe care le furnizează în legătură cu structura compuşilor chimici.

Spectrometria Mössbauer face parte din metodele spectroscopiei de absorbţie, şi anume se ocupă cu studiul absorbţiei de rezonanţă a cuantelor γ de către nuclee.

În conformitate cu modelul în pături, nucleul se poate găsi în stări energetice bine determinate, caracterizate într-o primă aproximaţie prin valoarea numărului cuantic al spinului nuclear I. Între aceste niveluri de energie pot avea loc tranziţii cu emisia sau absorbţia unei cuante γ. Frecvenţa cuantei γ este dată de relaţia lui Planck:

$$\nu = \frac{E_{ex} - E_f}{h} = \frac{E_0}{h} \qquad (1)$$

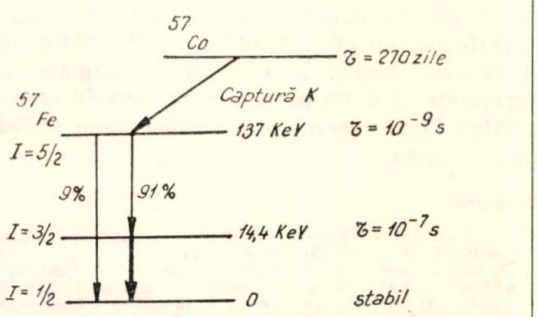


Fig. 1. Dezintegrarea nucleară a ^{57}Co în ^{57}Fe.

unde:

$E_0 = E_{ex} - E_f$ reprezintă energia tranziţiei;

h — constanta lui Planck.

În cazul nucleelor diferenţa de energie între niveluri este mare, comparativ cu aceea din sistemele atomice sau moleculare (de la cîţiva KeV la cîţiva MeV). Pentru a emite o cuantă γ, nucleul trebuie să se găsească într-o stare excitată, emisia avînd loc la revenirea în starea fundamentală. Nucleele se pot găsi în stări excitate ca urmare a diferitelor dezintegrări nucleare. Un exemplu este arătat în figura 1 pentru dezintegrarea ^{57}Co în ^{57}Fe. În această dezintegrare nucleul de ^{57}Fe trece prin cîteva stări excitate cu timpi de viaţă τ diferiţi. Tranziţia de 14,4 KeV între prima stare excitată şi starea fundamentală este utilizată pentru studiul diverşilor compuşi ai fierului prin spectrometrie Mössbauer.

Absorbţia de rezonanţă a cuantelor γ de către nuclee corespunde trecerii nucleului din starea fundamentală într-o stare excitată. Pentru a putea realiza absorbţia de rezonanţă trebuie să avem la dispoziţie o sursă de cuante γ de energie adecvată. O astfel de sursă o constituie nucleele de aceeaşi specie care emit cuante γ, ca urmare a diferitelor dezintegrări nucleare. Cu toate că în principiu spectrometria de absorbţie γ nu diferă de spectroscopia de absorbţie a sistemelor atomice sau moleculare, pînă la descoperirea efectului Mössbauer realizarea sa practică a necesitat condiţii speciale. Dificultatea provine din aceea că la emisia, respectiv absorbţia cuantelor, nucleele suferă un recul important. Energia cuantelor γ emise se modifică datorită reculului, devenind $E'_\gamma = E_0 - E_R$, unde E_R este energia de recul. Asemănător, energia cuantelor γ capabile de a provoca absorbţia rezonantă trebuie să fie $E''_\gamma = E_0 + E_R$, pentru a putea compensa reculul. Energia de recul E_R este direct proporţională cu pătratul energiei de tranziţie şi invers proporţională cu masa nucleului. Spre deosebire de tranziţiile între nivelurile de energie atomice sau moleculare, tranziţiile γ nucleare inplică energii considerabil mai mari, astfel încît energia de recul nu mai este neglijabilă în raport cu lărgimea energetică a liniei spectrale şi, ca urmare, absorbţia rezonantă nu poate fi pusă în evidenţă.

Dificultatea menţionată a putut fi înlăturată o dată cu descoperirea absorbţiilor rezonante fără recul a cuantelor γ de către Rudolf Mössbauer în anul 1958. Mössbauer a arătat că în reţelele cristaline absorbţia şi emisia cuantelor γ au loc fără recul, energia de recul fiind preluată sau cedată nucleelor de către reţea. Fenomenul poate fi înţeles dacă se imaginează reţeaua ca un sistem de oscilatori inde-

pendenți, constituit din atomii sau ionii din nodurile rețelei aflați în mișcare de vibrație. Energia fiecăruia dintre acești oscilatori este cuantificală și egală cu $h\nu_E(n + 1/2)$, unde ν_E este frecvența oscilatorului, iar n — numărul cuantic de vibrație, putînd lua valorile 0, 1, 2, 3 ș.a.m.d. Fiecare dintre acești oscilatori poate prelua o cantitate de energie egală cu $h\nu_E$, trecînd de la starea de energie caracterizată prin numărul cuantic n la starea de energie caracterizată prin numărul cuantic $n + 1$. Analog, trecerea de la starea caracterizată prin n la cea caracterizată prin $n-1$ permite cedarea unei cantități de energie $h\nu_E$. Procesele fără recul au loc cu condiția ca $E_R < h\nu_E$. Dacă cele N nuclee ale atomilor din rețea emit cuante γ, energia de recul va fi transmisă rețelei provocînd trecerea unei fracțiuni $(1-f)$ din numărul total de atomi într-o stație cu energie de vibrație superioară, iar o altă fracțiune f de atomi își menține starea de vibrație inițială. Din punct de vedere fizic, aceasta corespunde faptului că o fracțiune f din numărul total de nuclee emite fără a suferi recul și deci energia cuantelor γ emise va fi E_0. Un proces similar, dar cu absorbție de energie de la rețea, are loc la absorbția cuantelor γ.

Observarea experimentală a absorbției de rezonanță este cu atît mai ușoară cu cît factorul f (factorul Lamb-Mössbauer) este mai apropiat de unitate. Expresia matematică a factorului f arată că acesta este cu atît mai apropiat de 1 cu cît energia tranziției γ nucleare este mai mică, masa nucleului este mai mare și temperatura sursei și absorberului este mai mică.

Condițiile menționate arată că numai anumite nuclee se pretează investigației experimentale. Acestea sînt nucleele grele, caracterizate prin energii de tranziție mici. Dintre elementele la care a fost observată experimental absorbția de rezonanță fără recul se citează:

— din perioada a IV-a: K, Fe, Ni, Zn, Ge, Kr;
— din perioada a V-a: Ru, Ag, Sn, Sb, Te, J, Xe;
— din perioada a VI-a: Cs, lantanidele, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au;
— din perioada a VII-a: transuranienele.

Nucleele elementelor ușoare, cum ar fi H, C, N, O, P, S, nu pot fi studiate prin această metodă, astfel încît ea se aplică numai combinațiilor anorganice și combinațiilor organo-metalice.

II. APLICAȚIILE SPECTROMETRIEI MÖSSBAUER ÎN CHIMIE

Aplicațiile spectrometriei Mössbauer în chimie se bazează pe faptul că nivelurile de energie nucleare sînt influențate de vecinătatea electronică a nucleului, precum și de cîmpurile electrice și magnetice din cristal. Nivelurile de energie nucleare sînt modificate prin interacțiunile sarcinii, momentului electric de cuadrupol și momentului magnetic de dipol ale nucleului cu vecinătatea sa. După cum se va arăta, aceste interacțiuni se reflectă în spectrul Mössbauer prin:

1) deplasarea chimică sau izomeră;
2) scindarea electrică de cuadrupol;
3) structura magnetică hiperfină.

Pentru nuclee identice aflate în compuși chimici diferiți, energia tranziției γ nucleare va fi modificată de vecinătatea chimică. Astfel, chiar dacă absorbția și emisia cuantelor γ are loc fără recul, energia cuantelor γ emise E_s va fi diferită de energia cuantelor capabile de a realiza absorbția de rezonanță E_A. Diferența de energii $\delta = E_A - E_s$, denumită deplasare chimică, este tocmai mărimea de interes chimic, și spectrometrele Mössbauer sînt constituite astfel încît să permită măsurarea ei cu exactitate. Lărgimea naturală redusă a liniei spectrale (lărgimea distribuției pe energie a cuantelor γ emise, centrată pe valoarea E_0) permite punerea în evidență a unor diferențe de energii δ de ordinul 10^{-7} eV.

Spectrometrele Mössbauer

Un spectrometru Mössbauer conține, ca și orice spectrofotometru, o sursă de cuante γ, un absorber și un detector de radiație adecvat. La spectrofotometrele obișnuite pentru studiul absorbției în vizibil, U.V. sau I.R., energia fotonilor incidenți este modificată cu ajutorul unui monocromator. Sursa are în acest caz un spectru de emisie ce acoperă un domeniu larg de frecvențe.

În cazul spectrometrelor Mössbauer sursa emite cuante γ cu o singură frecvență, corespunzătoare tranziției de energie $E_s(\nu = E_s/h)$. Pentru a realiza absorbția de rezonanță este necesar însă ca cuantele γ incidente la absorber să posede o energie $E_A = E_s + \delta$ și deci energia cuantelor γ emise de sursă trebuie să fie modificată cu o cantitate δ. Aceasta este în general cu 12—13 ordine de mărime mai mică decît E_s. Realizarea unei modificări de energie de o asemenea finețe a fost posibilă utilizînd deplasarea liniară a sursei în raport cu absorberul cu viteze v de ordinul mm/s. Modificarea energiei cuantelor incidente la absorber are loc în acest caz prin efect Döppler, energia acestora fiind $E = E_s(1 + v/c)$ sau $E = E_s(1 - v/c)$, după cum sursa se mișcă spre absorber sau în sens invers. Mișcînd sursa cu diferite viteze se găsește cea convenabilă realizării absorbției rezonante, adică cea corespunzătoare condiției:

$$E_A = E_s(1 + v/c) \qquad (2)$$

Spectrul Mössbauer se obține înregistrînd numărul de cuante γ sesizate de către detector pentru diferite viteze v (fig. 2). În momentul atingerii vitezei V, corespunzătoare condiției (2), numărul de cuante γ

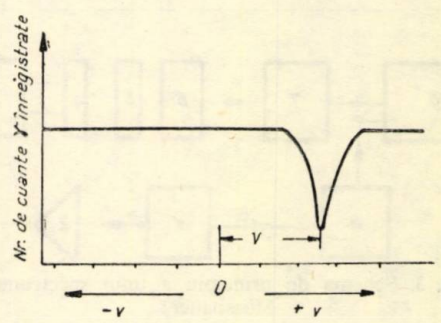


Fig. 2. Spectrul Mössbauer și deplasarea chimică $\delta = E_s V/c$.

sesizate de către detector va scădea, deoarece o parte dintre ele vor fi absorbite de către nucleele absorberului. Dacă se cunoaşte energia tranziţiei γ, mărimea δ poate fi aflată cu uşurinţă cu ajutorul relaţiei:

$$\delta = E_s \frac{V}{c} \qquad (3)$$

Se observă că în cazul în care sursa şi absorberul sînt confecţionate din acelaşi compus chimic, absorbţia rezonantă va avea loc atunci cînd sursa este nemişcată în raport cu absorberul.

Spectrometrele Mössbauer trebuie deci să conţină un dispozitiv de mişcare a sursei cu viteze v de ordinul mm/s, care să poată fi determinate cu precizie. În funcţie de modul de operare a acestui dispozitiv, spectrometrele se realizează în două variante:

1. Spectrometre în care sursa este deplasată cu viteză constantă.

2. Spectrometre în care sursa este deplasată cu o mişcare uniform accelerată.

Trasarea spectrului Mössbauer cu ajutorul primului tip de spectrometru necesită o determinare separată pentru fiecare viteză. Al doilea tip permite obţinerea unui spectru complet cu ajutorul unei singure determinări. Schema de principiu a unui astfel de spectrometru este dată în figura 3.

Un generator de semnale produce impulsuri de formă triunghiulară care, după amplificare, sînt introduse într-un traductor. Traductorul transformă semnalele primite într-o mişcare mecanică cu acceleraţie constantă pe care o imprimă sursei. Viteza sursei este astfel modificată liniar în timp. Numărul de cuante γ înregistrate de către detector într-un interval scurt de timp (viteza fiind aproximativ constantă în acest interval) este înregistrat de către un analizor multicanal. După fiecare interval scurt de timp adresa canalului este schimbată automat de către un dispozitiv de sincronizare. Datorită faptului că detectorul poate sesiza şi cuantele parazite (de pildă cele provenite din conversie internă), între detector şi analizorul multicanal se intercalează, de obicei, un analizor monocanal, care are rolul de a selecta cuantele γ corespunzătoare procesului studiat. Drept detectoare se pot utiliza contoare cu scintilaţie, contoare proporţionale cu gaz sau detectoare cu semiconductoare.

Spectrul Mössbauer se trasează prin puncte, reprezentînd numărul de cuante γ înregistrat de fiecare canal al analizorului (ordonata) ca funcţie de viteza corespunzătoare canalului respectiv (abscisa).

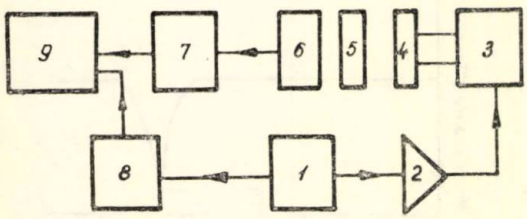


Fig. 3. Schema de principiu a unui spectrometru Mössbauer:

1 — generator de impulsuri; *2* — amplificator; *3* — traductor şi dispozitiv de mişcare a probei; *4* — sursa; *5* — absorber; *6* — detector; *7* — analizor monocanal; *8* — dispozitiv de sincronizare a adresei canalului cu viteza sursei; *9* — analizor multicanal.

Deplasarea chimică sau izomeră

Deplasarea chimică sau izomeră $\delta = E_A - E_s$ se datoreşte interacţiunilor diferite ale sarcinii nucleare cu norul de electroni *s* din vecinătatea nucleului în absorber faţă de sursă. Calculele efectuate de K i s t n e r şi S u n y a r au dus la următoarea expresie pentru δ:

$$\delta = const. \left(\frac{\delta R}{R}\right) [\,|\,\psi_A\,(0)\,|^2 - |\,\psi_s\,(0)\,|^2] \qquad (4)$$

unde $(\delta R/R)$ este un parametru nuclear ce depinde de razele nucleare ale stărilor fundamentală şi excitată, iar $|\,\psi_A(0)\,|^2$ şi $|\,\psi_s\,(0)\,|^2$ reprezintă densitatea electronilor *s* la nucleu în absorber şi respectiv sursă (forma norilor electronici arată că electronii *s* sînt singurii care nu au densitatea nulă în regiunea nucleului). Parametrul nuclear $(\delta R/R)$ a fost evaluat pentru diferite nuclee şi el poate avea atît valori negative ($-1{,}8 \cdot 10^{-3}$ pentru ^{57}Fe), cît şi valori pozitive ($1{,}16 \cdot 10^{-4}$ pentru ^{119}Sn). Cum mărimea δ poate fi determinată cu uşurinţă din spectrul Mössbauer (relaţia 3), cunoaşterea parametrului nuclear $(\delta R/R)$ permite determinarea diferenţei între densitatea electronilor *s* la nucleu în absorber faţă de sursă.

Trebuie remarcat că deplasarea chimică nu dă indicaţii absolute, deoarece depinde atît de structura chimică a sursei cît şi de cea a absorberului. Pentru a remedia această deficienţă au fost propuse etaloane pentru fiecare tip de nucleu, deplasările chimice fiind măsurate în raport cu deplasarea acestor etaloane. Astfel se obţin deplasările chimice relative $\delta_0 = \delta_{compus} - \delta_{talon}$. Drept etaloane se utilizează nitroprusiatul de sodiu $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ pentru compuşii ^{57}Fe, SnO_2 pentru compuşii ^{119}Sn etc. Astfel se pot obţine densităţile electronilor *s* la nucleu, relative la etalon, pentru o serie de compuşi.

Densităţile electronilor *s* la nucleu depind de configuraţia electronică a atomului sau ionului studiat în combinaţiile sale. Popularea diferită a nivelurilor electronilor *s* în stările de ionizare diferite ale atomilor corespunde modificării directe a densităţii de electroni *s* la nucleu. Participarea electronilor *s* la orbitalii hibrizi de legătură modifică, de asemenea, densitatea acestora în regiunea nucleului şi corespunzător deplasarea chimică. Mărimea deplasării chimice este însă afectată şi de popularea diferită a orbitalilor *p*, *d* şi *f* ai atomului sau ionului considerat, ca şi de polarizarea şi delocalizarea electronilor în orbitalii care asigură legătura atomului studiat cu diferiţii săi liganzi. Aceasta se datoreşte faptului că norul electronilor *p*, *d* şi *f* sau ai hibrizilor de legătură se interpune între norul electronilor *s* şi nucleu, ecranînd sarcina nucleară. Ecranarea slăbeşte atracţia electronilor *s* de către nucleu şi deci provoacă o extindere în spaţiu a norilor acestor electroni, reducînd densitatea lor în regiunea nucleului. Mărimea deplasării chimice dă indicaţii în legătură cu sarcina efectivă a ionului studiat şi hibridizarea orbitalilor angajaţi în legături covalente, precum şi gradul de polarizare şi delocalizare al electronilor acestor legături.

Pentru exemplificare, în tabela 1 au fost reprezentate deplasările chimice observate în diverşii compuşi ai ^{119}Sn şi ^{57}Fe în funcţie de stările de ionizare ale acestor atomi.

Tabela 1

VARIAŢIA DEPLASĂRII CHIMICE, ÎN mm/s, PENTRU DIFERIŢI COMPUŞI AI ^{57}Fe [STANDARD $Na_2Fe(CN)_5NO$] şi ^{119}Sn (STANDARD SnO_2)

Starea de oxidare	Fe^+	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{4+}	Fe^{6+}
Deplasarea chimică	2,3	1,5	0,7	0,2	—0,6
Configuraţia electronică	$3d^74s^0$	$3d^64s^3$	$3d^54s^3$	$3d^44s^3$	$3d^24s^0$
Starea de oxidare	Sn^{4+}	Sn^{IV}	Sn^0	Sn^{II}	Sn^{2+}
Deplasarea chimică	0	1,3	2,1	3,5	3,7
Configuraţia electronică	$5s^05p^0$	$5s^15p^3$	$5s^15p^3$	$5s^25p^x$	$5s^25p^0$

Notă: Sn^0 reprezintă Sn metalic, Sn^{II} şi Sn^{IV} reprezintă Sn legat cu 2 şi respectiv 4 legături covalente.

Importanţa informaţiilor pe care le oferă spectrometria Mössbauer poate fi ilustrată prin elucidarea stării de ionizare a ionului central în feri- şi ferocianuri. Astfel, ^{57}Fe prezintă atît în $[Fe(CN_6)]^{3-}$ cît şi în $[Fe(CN)_6]^{4-}$ aceeaşi deplasare chimică, ceea ce dovedeşte că ionul central are în ambele cazuri aceeaşi stare de ionizare, electronul suplimentar fiind repartizat asupra liganzilor. S-a putut arăta, de asemenea, că albastrul de Berlin şi albastrul lui Turnbull corespund unui şi aceluiaşi compus, şi anume cianoferoatului feric.

Scindarea electrică de cuadrupol şi structura magnetică hiperfină

În absenţa cîmpurilor electrice şi magnetice energia nivelurilor nucleare depinde numai de mărimea vectorului moment cinetic al nucleului şi deci de valoarea numărului cuantic I. În prezenţa unui cîmp magnetic exterior energia va depinde şi de orientarea în spaţiu a vectorului moment cinetic şi prin urmare şi de numărul cuantic magnetic m_I. Numărul cuantic magnetic m_I poate lua $2I+1$ valori $(-I, -I+1, \ldots, I-1, I)$ şi deci fiecare nivel nuclear va fi scindat în $2I+1$ niveluri. Scindarea nivelurilor nucleare duce la mai multe tranziţii între nivelul fundamental şi cel excitat nuclear (regula de selecţie $\Delta m_I = 0, \pm 1$). Aceasta se traduce prin apariţia unui număr de maxime simetrice în spectrul Mössbauer (fig. 4).

Dacă se poate identifica tranziţia corespunzătoare fiecărui maxim şi dacă se aleg maximele în mod corespunzător, distanţele între maxime permit calcularea diferenţei între nivelurile de energie ale stării excitate $(\Delta E_M)_{ex}$ sau fundamentale $(\Delta E_M)_f$ (fig. 4). Diferenţa de energie ΔE_M este legată de cîmpul magnetic la nivelul nucleului printr-o relaţie de forma:

$$\Delta E_M = const.\ H \qquad (5)$$

unde constanta depinde de valoarea momentului magnetic nuclear al stării respective. Cunoaşterea constantelor nucleare face posibilă evaluarea cîmpului magnetic H, şi, prin aceasta, obţinerea de informaţii asupra structurii moleculare.

Dacă cîmpul magnetic lipseşte, dar există un gradient de cîmp electric (g.c.e.) în regiunea nucleului,

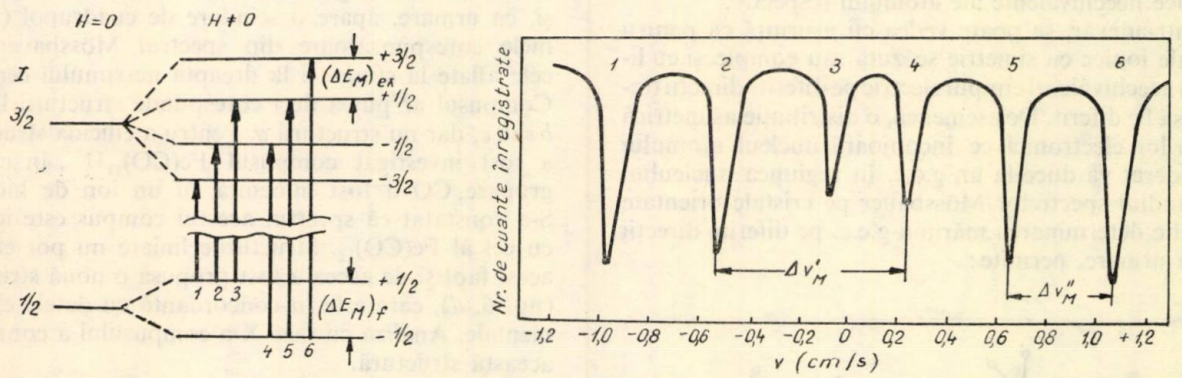


Fig. 4. Tranziţiile γ nucleare în cîmp magnetic pentru ^{57}Fe şi structura magnetică hiperfină corespunzătoare a spectrului Mössbauer $(\Delta E_M)_{ex} = E_s \dfrac{\Delta^v M''}{c}$, $(\Delta E_M)_f = E_s \dfrac{\Delta^v M'}{c}$.

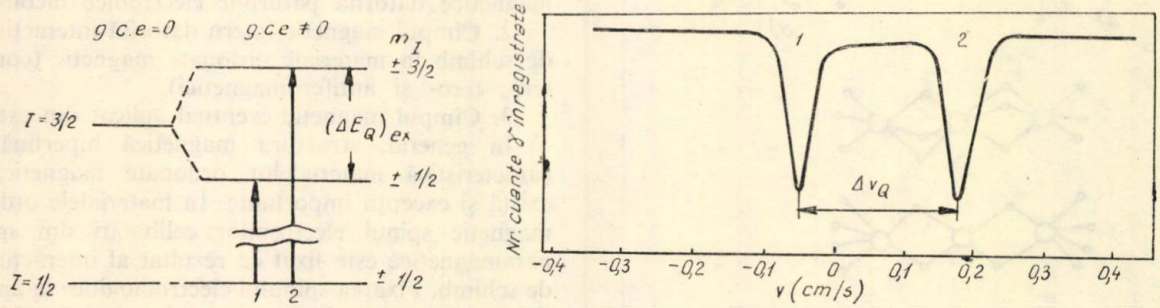


Fig. 5. Tranziţiile γ nucleare în prezenţa unui g.c.e. pentru ^{57}Fe şi scindarea electrică cuadrupolară corespunzătoare în spectrul Mössbauer.

energia nivelurilor nucleare va depinde numai de direcția vectorului moment cinetic, nu și de sensul său, adică numai de valoarea absolută a numărului cuantic m_I. În acest caz fiecare nivel nuclear va fi scindat în $(I + 1/2)$ sau $(I + 1)$ niveluri, după cum I este semiîntreg sau întreg (fig. 5).

Ca și în cazul anterior, în spectrul Mössbauer apar maxime simetrice, iar distanța dintre aceste maxime permite calcularea diferenței între nivelurile de energie ale stării excitate $(\Delta E_Q)_{ex}$ (fig. 5) (în cazul ^{33}Fe, reprezentat în figura 5, nivelul fundamental nu este scindat). Pentru cazul compușilor cu simetrie axială mărimea ΔE_Q are expresia:

$$\Delta E_Q = const.\ q \qquad (6)$$

unde q este g.c.e. axial, iar constanta depinde de valoarea momentului de cuadrupol nuclear al stării considerate. Dacă se poate evalua momentul de cuadrupol nuclear este posibil să se calculeze q. În cazul în care compusul nu posedă simetrie axială, ΔE_Q depinde de încă un factor η, denumit parametrul de asimetrie.

Existența concomitentă a unui cîmp magnetic și g.c.e. la nivelul nucleului provoacă perturbarea nivelurilor obținute prin scindare magnetică. Maximele din spectrul Mössbauer nu vor mai prezenta simetrie, și obținerea de informații asupra structurii compușilor prezintă probleme dificile.

Dacă se examinează pe scurt informațiile pe care le furnizează g.c.e. și intensitatea cîmpului magnetic la nivelul nucleului în legătură cu structura compușilor studiați, se constată că gradientul de cîmp electric la nivelul nucleului provine din anizotropia cîmpului electric creat de ionii vecini din rețea sau liganzii atomului studiat și de electronii celibatari și legăturile chimice neechivalente ale atomului respectiv.

Într-adevăr, se poate vedea cu ușurință că pentru cristale ionice cu simetrie scăzută sau complecși cu liganzi neechivalenți cîmpul electric pe diferite direcții trebuie să fie diferit. De asemenea, o distribuție asimetrică a norilor electronici ce înconjoară nucleul atomului considerat va duce la un g.c.e. în regiunea nucleului.

Studiul spectrelor Mössbauer pe cristale orientate permite determinarea mărimii g.c.e. pe diferite direcții și, ca urmare, permite:

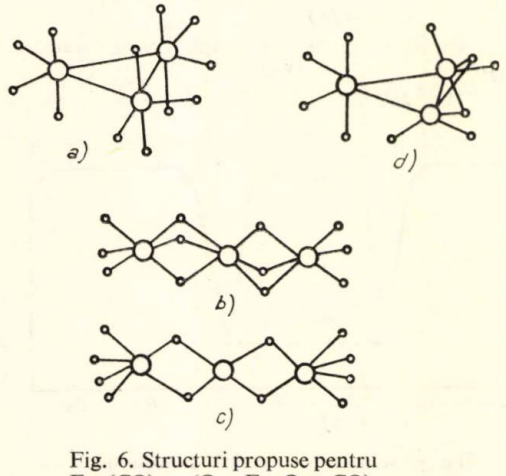


Fig. 6. Structuri propuse pentru $Fe_3(CO)_{12}$—(O = Fe, O = CO).

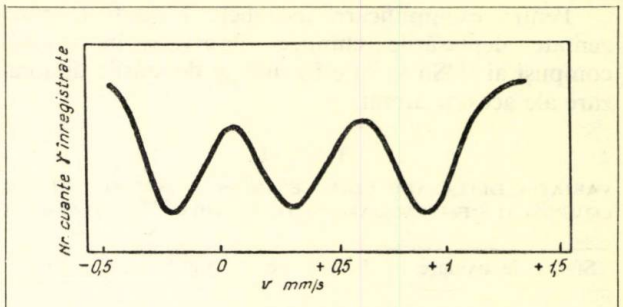


Fig. 7. Spectrul Mössbauer al $Fe_3(CO)_{12}$.

— alegerea între diversele structuri posibile ale compusului studiat;

— cunoașterea distribuției norilor electronici ai atomului sau ionului studiat în diverșii săi compuși;

— punerea în evidență a perturbărilor în simetria înconjurării.

Scindarea cuadrupolară a permis, de exemplu, determinarea structurilor corecte ale halogenurilor Xe, stabilirea izomerilor cis și trans în diferiți complecși ai Sn și Fe și elucidarea naturii legăturilor chimice în diverși metaloceni.

Un exemplu în acest sens îl constituie determinarea structurii tris-Fe-dodecacarbonilului, $Fe_3(CO)_{12}$, pentru care fuseseră propuse mai multe structuri (fig. 6, *a*, *b*, *c*). Spectrul compusului (fig. 7) este constituit din trei maxime de egală intensitate. Aceasta corespunde situației în care unul dintre atomii de fier se află într-o înconjurare simetrică și deci nu dă scindare cuadrupolară, spectrul său fiind constituit dintr-un singur maxim (cel central). Ceilalți doi atomi de fier se găsesc într-o vecinătate nesimetrică și, ca urmare, apare o scindare de cuadrupol (maximele corespunzătoare din spectrul Mössbauer sînt cele aflate la stînga și la dreapta maximului central). Compusul ar putea deci corespunde structurii liniare *b* sau *c*, dar nu structurii *a*. Pentru a elucida structura, a fost investigat compusul $Fe(CO)_{11}H^-$, în care o grupare CO a fost înlocuită cu un ion de hidrură. S-a constatat că spectrul acestui compus este identic cu cel al $Fe(CO)_{12}$. Structurile liniare nu pot explica acest fapt și de aceea a fost propusă o nouă structură (fig. 6, *d*), care este în concordanță cu datele experimentale. Analiza cu raze X a compusului a confirmat această structură.

Cîmpul magnetic la nivelul nivelului provine din următoarele contribuții:

1. Cîmpul magnetic propriu al speciilor paramagnetice datorită păturilor electronice incomplete.

2. Cîmpul magnetic intern datorită interacțiunilor de schimb în materiale ordonate magnetic (compuși feri-, fero- și antiferomagnetici).

3. Cîmpul magnetic eventual aplicat din exterior.

În general, structura magnetică hiperfină este caracteristică materialelor ordonate magnetic, dar există și excepții importante. În materialele ordonate magnetic spinul electronilor celibatari din speciile paramagnetice este fixat ca rezultat al interacțiunilor de schimb. Fixarea spinului electronic duce la apariția unui cîmp magnetic important la nivelul nucleului, datorită polarizării spinului electronilor *s*. Polarizarea de spin provine din faptul că spinul electronic al electro-

nilor celibatari exercită o acțiune de atragere a electronilor *s* cu spinul orientat în același sens cu el, respingînd totodată pe cei cu spin opus. Ca urmare, va rezulta o densitate de spin nenulă a electronilor *s* în regiunea nucleului și implicit un cîmp magnetic care determină structura magnetică hiperfină. Dacă ordonarea magnetică dispare, concomitent dispare și structura magnetică hiperfină.

Structură magnetică hiperfină prezintă și compușii neordonați în care cîmpul cristalin determină o anumită orientare a spinului electronic, iar timpul de relaxare spin-rețea este mare, comparativ cu timpul tranziției nucleare. În aceste cazuri structura magnetică hiperfină este foarte bogată, și rezolvarea ei completă necesită aplicarea unui cîmp magnetic exterior.

Structura magnetică hiperfină aduce astfel informații asupra:

— simetriei vecinătății atomului sau ionului studiat în diverșii săi compuși;

— naturii interacțiunilor de schimb ce determină proprietățile de ordonare magnetică și dependența lor de temperatură (puncte Curie, Neel etc.).

Cîmpul cristalin determinat de simetria vecinătății atomului studiat intervine, ca și interacțiunile de schimb, în acțiunea de fixare a spinului electronic. Legăturile chimice modifică numărul electronilor celibatari și prin aceasta mărimea spinului electronic total.

Spectrele Mössbauer ale materialelor ordonate magnetic au permis lămurirea mecanismului interacțiunilor de schimb și a naturii legăturilor chimice în acești compuși. De o deosebită importanță s-a dovedit aplicarea metodei la studiul structurii fontelor și oțelurilor.

Pentru ilustrarea celor arătate se examinează aspectul spectrelor Mössbauer ale diferiților compuși ai Fe^{3+}. În acești compuși cîmpul magnetic la nucleu se datorește în cea mai mare parte polarizării de spin a electronilor *s*. Pentru ca aceasta să poată avea loc trebuie ca momentul electronic de spin să fie fixat ca rezultat al interacțiunilor de schimb. Aceste interacțiuni scad o dată cu creșterea distanțelor interatomice. Astfel, spectrul Fe_2O_3 și $Fe_2(SO_4)_3$, în care distanțele interatomice sînt mici, prezintă structură magnetică hiperfină, pe cînd spectrul compușilor $Fe(ClO_4)_3 . 6H_2O$ și $FeNH_4(SO_4)_2 . 12H_2O$, în care distanțele interatomice sînt mai mari, se caracterizează printr-un singur maxim (fig. 8, *a* și *b*).

După cum s-a menționat, structură hiperfină pot prezenta și compușii în care distanțele interatomice mari nu permit interacțiuni de schimb, dar spinul electronic este fixat ca urmare a acțiunii cîmpului cristalin (cu condiția ca timpul de relaxare spin-rețea să fie suficient de mare). Acesta este cazul compușilor ca acetilacetonatul de fier, $Fe(acac)_3$, sau a Fe^{3+} dispersat în Al_2O_3 (fig. 8, *c*).

Concluzii

S-a arătat că spectrometria Mössbauer permite obținerea unor informații prețioase asupra configurației electronice a atomului studiat, naturii legăturilor chimice ale acestuia cu diferiții săi liganzi și simetriei compusului în cristal. Spectrometria Mössbauer a fost utilizată cu succes la studiul reacțiilor rapide în solide, al fenomenelor catalitice și de suprafață, ca și în scopul determinării mecanismului interacțiunilor magnetice. Chimia atomilor de recul și chimia

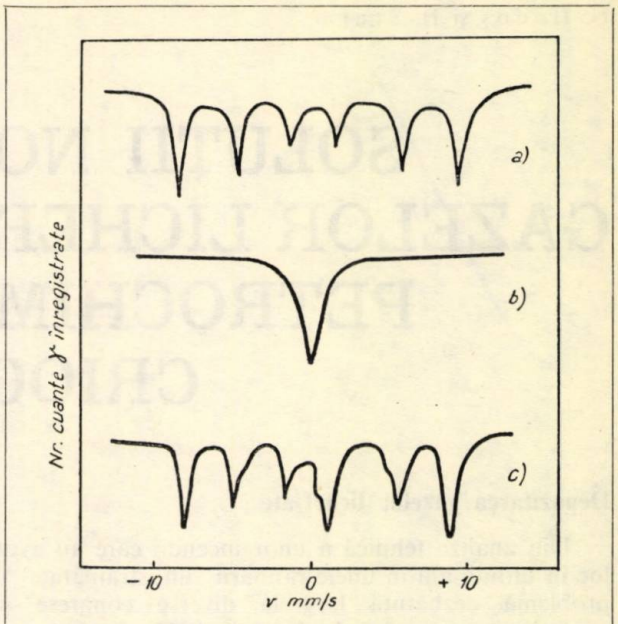


Fig. 8. Spectrul Mössbauer al:
a – Fe_2O_3, $Fe_2(SO_4)_3$; *b* – $Fe(ClO_4)_3 . 6H_2O$, $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12 \cdot H_2O$;
c – $Fe(acac)_3$, Fe^{3+} in Al_2O_3.

actinidelor constituie un alt domeniu în care spectrometria Mössbauer și-a dovedit utilitatea. În ultimul timp ea a fost întrebuințată și ca tehnică analitică.

Apariția aparatelor comerciale și perfecționarea procedeelor de obținere a izotopilor « Mössbauer activi » fac ca spectrometria Mössbauer să devină din ce în ce mai răspîndită. Numărul mereu crescînd de publicații ce apar în literatura de specialitate ilustrează interesul chimiștilor față de această metodă.

Caracterul informativ al articolului a determinat tratarea extrem de succintă a fenomenelor și numărul redus de exemple. Descrierea amănunțită a procesului, ca și un număr important de exemple, se găsesc în monografiile și articolele de ansamblu indicate ca bibliografie.

Bibliografie

1. Goldanski, V. I. Effekt Messbauera i evo primenenia v himii, Atomizdat, Moskva, 1963.
2. Fraunfelder, H. Mössbauer Effect – Principles and Applications. Benjamin, New York, 1964.
3. Wertheim, G. K. Mössbauer Effect, Acad. Press, New York, 1964.
4. Abragam, A. L'effet Mossbauer, Gorden & Breach, New York, 1964.
5. Guverman, I. J. ed. Mössbauer Effect Methodology II, 1, Plenum Press, New York, 1965.
6. Abragam, A. L'effet Mossbauer et ses applications à l'étude des champs internes, Dunod, Paris, 1966.
7. Sapiro, F. L. În: Usp. Fiz. Nauk, **72**, 1960, p. 685.
8. Mössbauer, R. L. În: Usp. Fiz. Nauk, **72**, 1960, p. 658.
9. Belozerskii, H. N. și Nemilov, Iu. A. În: Usp. Fiz. Nauk, **72**, 1960.
10. Burcham, W. E. În: Sci. Progr. (London), **48**, 1960, p. 630.
11. Lustig, H. În: Amer. J. Phys. **29**, 1961, p. 1.
12. Boyle, A. J. F. și Hall, H. E. În: Rep. Progr. Phys., **25**, 1962, p. 441.
13. Hammel, E. F., Keller, W. E. și Graig, P. P. În: Ann. Rev. Phys. Chem., **13**, 1962, p. 295.
14. Mössbauer, R. L. În: Ann. Rev. Nucl. Sci., **12**, 1962, p. 123.
15. Mössbauer, R. L. În: Science, **137**, 1962, p. 731.
16. Fluck, E., Kerler, W. și Neuwirth, W. În: Angew. Chem., **75**, 1963, p. 461.
17. Wertheim, G. K. În: Science, **144**, 1964, p. 253.
18. Herber, R. H. În: J. Chem. Educ., **42**, 1964, p. 180.
19. Moon, P. B. și O'Connor, D. A. În Endeavour, **23**, 1964, p. 131.
20. Fluck, E. În: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, **6**, Acad. Press, New York, 1964.
21. Duncan, J. F. și Golding, R. M., În: Quart. Rev., **19**, 1965, p. 36.
22. De Voe, J. R. și Spijkerman, J. J. În: Anal. Chem., **38**, 1966, p. 382 *R*.
23. Spijkerman, J. J. În: Technique of Inorganic Chemistry, 7, Wiley, New York, 1966.
24. Herber, R. H. În: Ann. Rev. Phys. Chem., **17**, 1966.
25. Greenwood, N. N. În: Chem. in Brit., **3**, 1967, p. 56.

N. Hodoş şi H. Sturm

SOLUŢII NOI ÎN DEPOZITAREA GAZELOR LICHEFIATE ÎN UNITĂŢILE PETROCHIMICE. DEPOZITAREA CRIOGENICĂ A ETILENEI

Depozitarea gazelor lichefiate

Din analiza tehnică a unor incendii care au avut loc în ultimii ani în unele rafinării din străinătate — problemă dezbătută larg la diverse congrese şi conferinţe internaţionale în anii 1965 şi 1966 — a rezultat că în afara măsurilor ce trebuie luate în instalaţiile tehnologice propriu-zise, o atenţie deosebită trebuie acordată depozitării produselor, atît prin construirea instalaţiilor de combatere a incendiilor (pompe cu debite mari) cît şi prin îmbunătăţirea concepţiei asupra proiectării şi construirii depozitelor sau parcurilor de rezervoare.

Astfel, s-a abandonat sistemul protejării rezervoarelor de gaze lichefiate cu zid înconjurător, întrucît acesta împiedică o aerisire corespunzătoare a spaţiului din jurul rezervoarelor, iar în caz de accident reţine produsul (gazul lichefiat), care astfel poate lua foc, provocînd, la rîndul său, prin căldura generată, explozia rezervoarelor învecinate.

Soluţia modernă constă în colectarea eventualelor scurgeri din rezervoare, care pot apărea în caz de avarie, în bataluri amenajate în afara incintei rezervoarelor, cu ajutorul unor şanţuri deschise. În aceste bataluri, gazul lichefiat rămîne colectat pînă la evaporarea lui completă. Astfel se împiedică răspîndirea lui prin reţeaua de canalizare în întreaga fabrică. Pericolul este astfel localizat în zona parcului de rezervoare.

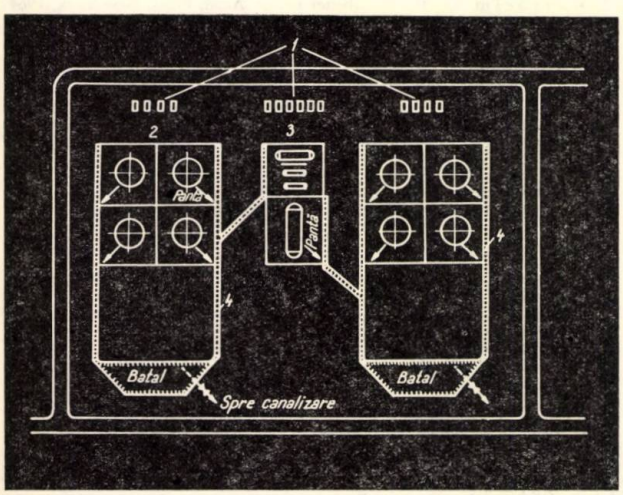


Fig. 1. Sistematizarea unui parc de rezervoare de gaze lichefiate: *1* — pompe; *2* — rezervoare sferice; *3* — rezervoare cilindrice; *4* — şanţuri colectoare.

Pentru mărirea gradului de siguranţă al acestor depozite se recomandă luarea unor măsuri suplimentare, ca:

— Rezervoarele în care produsele se depozitează la temperatura normală să fie dotate cu un sistem de stropire cu apă, pentru a se putea menţine o temperatură scăzută pe timp călduros. Rezervoarele de depozitare la temperaturi joase nu necesită o asemenea stropire.

— Platforma pe care se amplasează rezervoarele sferice pentru depozitarea gazelor lichefiate să se execute din planuri înclinate pentru fiecare rezervor în parte, pentru ca, în caz accidental, la spargerea unui rezervor, conţinutul să se poată scurge spre batal fără a periclita celelalte rezervoare, chiar dacă lichidul scurs s-ar aprinde.

— Platformele rezervoarelor să se betoneze, iar şanţurile de scurgere şi dirijare spre batal să fie betonate sau pereate.

— La platformele rezervoarelor criogenice pentru etilenă să se prevadă o bordură pe trei laturi, înaltă de 30—40 cm, pentru a se evita scurgerea lichidului spre rezervoarele vecine. Bordura lipseşte pe latura şanţului pentru a permite evacuarea rapidă spre batal.

— Pentru a permite evacuarea apelor pluviale şi a apelor de răcire din bataluri, acestea trebuie să se lege la reţeaua de canalizare. Racordul spre canalizare se prevede cu o armătură de închidere, care se menţine normal închisă spre a evita pătrunderea scurgerilor accidentale de gaze lichefiate în canalizare. Armătura se deschide numai pentru perioade scurte, pentru evacuarea apei de ploaie sau de răcire colectate.

— Pentru fiecare din grupele de rezervoare să se prevadă cîte un batal, cu un volum util determinat în funcţie de normele de pază contra incendiului în vigoare (fie egal cu cantitatea maximă de produs depozitat în rezervorul cel mai mare, fie diferenţiat în funcţie de conţinutul rezervoarelor, ca de exemplu: 25% din capacitatea totală a grupului de rezervoare care conţin propan lichid sau 50% din capacitatea totală a grupului de rezervoare care conţin butan lichid). Distanţa dintre batal şi mantaua celui mai apropiat rezervor pe care îl deserveşte să se aleagă, de asemenea, după normele în vigoare în ţara respectivă. În ţara noastră s-a ales distanţa de 50 m.

— Distanţa de la mantaua rezervorului pînă la şanţurile de scurgere să se ia egală cu diametrul maxim al rezervoarelor.

— Distanţele de la groapa de colectare la vecinătăţi să se asimileze cu distanţele prevăzute în normele de pază contra incendiului pentru rezervoarele de golire rapidă.

Principiul constructiv al unui asemenea parc de rezervoare este indicat în figura 1.

Depozitarea etilenei

O dată cu dezvoltarea industriei petrochimice şi a materialelor plastice, a crescut sensibil necesarul de etilenă.

În ultimul timp s-au construit fabrici de etilenă cu capacităţi din ce în ce mai mari, capabile să asigure cu etilenă cererile mai multor instalaţii consumatoare situate uneori chiar la distanţe mari faţă de instalaţia producătoare. În asemenea cazuri este necesar să se asigure un flux de etilenă spre diversele instalaţii consumatoare, care lucrează după programe de lucru diferite, ceea ce impune realizarea unui depozit cu o capacitate potrivită, pentru a asigura o flexibilitate satisfăcătoare, respectiv o independenţă în funcţionarea instalaţiei producătoare şi a celor consumatoare.

Capacitatea depozitului de etilenă variază de la caz la caz. În cazul cînd întreprinderea consumatoare doreşte să fie alimentată continuu, este necesar să se construiască un depozit care să asigure funcţionarea sa pe o perioadă de circa o săptămînă, corespunzătoare reparaţiilor şi reviziilor care trebuie făcute din cînd în cînd în instalaţia producătoare. Dacă este posibilă reducerea temporară a consumului sau chiar oprirea instalaţiilor consumatoare o dată cu oprirea celei producătoare, prin planificarea simultană a perioadelor de revizie, capacitatea depozitului poate fi corespunzător mai mică.

Drept capacitate minimă trebuie considerat volumul care să asigure următoarele situaţii:

— în cazul unei avarii la fabrica de olefine, instalaţiile consumatoare să poată fi alimentate din depozit, spre a putea fi oprite normal;

— în cazul unui deranjament la fabrica de olefine, care duce la obţinerea unei etilene neconforme, instalaţiile consumatoare să poată fi alimentate din depozit, pînă cînd etilena devine din nou conformă.

În general, pentru asigurarea celor două situaţii menţionate este suficient un depozit cu o capacitate de înmagazinare a producţiei pe 4—5 ore. La aceasta mai trebuie adăugată o rezervă de etilenă necesară pentru a se asigura punerea în funcţiune rapidă a staţiei de frig necesară instalaţiei de fracţionare a gazelor.

Diverse tipuri de depozite de etilenă

În prezent se iau în consideraţie următoarele tipuri diferite de depozite:

a) rezervoare metalice supraterane;

b) conducte subterane;

c) caverne în straturi de sare.

a. *Rezervoarele metalice supraterane* sînt de diferite tipuri constructive, în funcţie de condiţiile de depozitare şi de capacitatea depozitului.

În rezervoare metalice, etilena se depozitează în stare lichidă, fiind uzuale următoarele două sisteme, principial deosebite în funcţie de temperatura de depozitare: depozitarea la presiune atmosferică şi la temperatura de circa —100°C şi depozitarea la presiunea de 20 ata şi la temperatura de circa —30°C.

În continuare se prezintă diferenţele esenţiale dintre cele două sisteme diferite de depozitare.

— Depozitarea la —100°C presupune utilizarea unui material de confecţie mai scump, care să reziste la această temperatură, şi a unei izolaţii de asemenea mai scumpe.

— Pierderile de etilenă prin evaporare sînt mai mari în cazul depozitării la —100°C, datorită diferenţei mari de temperatură faţă de mediul exterior. În consecinţă, este mai mare consumul de energie necesară pentru lichefierea etilenei evaporate.

— Depozitarea la —100°C face necesară o pompă care să lucreze la —100°C, pentru a ridica presiunea etilenei de la presiunea din rezervor la presiunea consumatorului.

— Scăpările de etilenă în atmosferă, din cauza eventualelor neetanşeităţi ce pot apărea în exploatare, sînt foarte mici, practic nule la rezervorul atmosferic.

— În caz de avarie, la rezervorul de —100°C nefiind presiune, evacuarea etilenei se face prin scurgere lentă, fără a avea caracter exploziv.

— Rezervorul de —30°C se confecţionează dintr-un material rezistent la această temperatură. Acest material însă devine fragil la temperaturi mai joase. În caz de avarie, la evacuarea unor cantităţi mari de etilenă, temperatura din rezervor poate scădea mult, provocînd subrăcirea materialului din care este confecţionat în punctele respective.

Pentru proiectarea rezervoarelor supraterane de etilenă este importantă cunoaşterea proprietăţilor fizice ale acesteia pe un interval larg de temperaturi.

În tabela 1 se prezintă variaţia proprietăţilor fizice mai importante în intervalul cuprins între temperatura de fierbere la presiune atmosferică şi temperatura critică.

Tabela 1

GREUTATEA SPECIFICĂ, PRESIUNEA DE VAPORI ŞI CĂLDURA DE VAPORIZARE A ETILENEI LICHIDE ÎN INTERVALUL DE LA — 20 LA + 20°C

Temperatura, °C	Greutatea specifică, g/cm³	P.V., at	L.v., cal/g
—103,5	0,570	1,00	117
—100	0,565	1,34	116
— 80	0,535	3,5	108
— 60	0,505	8,5	98
— 40	0,465	15,5	86
— 20	0,415	26,7	71
0	0,340	42,2	46
+ 9,6	0,220	52,6	0

Limite de inflamabilitate (% vol. etilenă în aer):
— inferioară 3,05%
— superioară 28,60%

b. *Conductele subterane*, prin care se transportă etilenă de la instalaţia producătoare la cea consumatoare, reprezintă în acelaşi timp şi un depozit de capacitate relativ mică, avînd în vedere faptul că etilena se transportă pe conducte în stare de vapori.

Totuși, în funcție de lungimea conductei și de cantitatea transportată, conductele reprezintă un depozit pentru mai multe ore.

c. În ultimul timp se utilizează din ce în ce mai multe *diverse goluri subterane*, ca, zăcăminte de țiței epuizate sau mine părăsite, pentru a se depozita diverse produse de petrol, cum ar fi gaze de rafinărie, gazolină etc. În cazul etilenei, fiind un produs foarte pur și relativ scump, nu sînt admise pierderi sau contaminări din straturile subterane.

În consecință, pentru depozitarea ei subterană intră în considerație numai golurile impermeabile și care nu dau posibilitatea unei impurificări. Aceste condiții sînt îndeplinite numai de cavernele obținute prin dizolvarea zăcămintelor de sare, utilizate uneori în străinătate pentru depozitarea etilenei.

Depozitarea criogenică

Rezervoarele criogenice, denumite astfel pentru că depozitează produse la temperaturi foarte scăzute (Kryos = gheață, frig și genes = a produce), au început să aibă aplicații industriale din perioada celui de-al doilea război mondial.

În ultimii ani, instalațiile criogene au luat o largă dezvoltare, datorită aplicațiilor industriale ale gazelor lichefiate în industria metalurgică și în industria chimică. Se construiesc rezervoare cu diametre cuprinse între 2 și 40 m, pentru a depozita azot, oxigen, hidrogen, argon, etilenă, gaze naturale.

Depozitarea criogenică se deosebește de depozitarea obișnuită a lichidelor prin doi factori esențiali:

a) temperatura de depozitare este foarte scăzută;

b) lichidul este depozitat la punctul lui de fierbere, corespunzător presiunii de depozitare.

Un rezervor criogenic se caracterizează prin forma lui constructivă, prin materialul din care se confecționează și prin sistemul de izolare. Forma geometrică este determinată de presiunea de depozitare, de materialul din care se confecționează, de sistemul de izolare și de temperatură.

Forma geometrică a rezervoarelor criogenice

În general, orice rezervor criogenic este un vas cu pereți dubli, peretele exterior avînd rolul de a proteja izolația. Cei doi pereți sînt concentrici, indiferent de forma lor geometrică. Se utilizează trei forme geometrice distincte:

— rezervoare cilindrice verticale cu fundul plat;
— rezervoare sferice;
— vase cilindrice de presiune.

Rezervoarele cu fundul plat se utilizează numai pentru presiuni apropiate de cea atmosferică. Ele sînt foarte economice, dar trebuie să cedeze locul rezervoarelor sferice în cazul cînd produsul se depozitează sub presiune sau cînd izolația se ține sub vid. În cazul depozitelor de capacitate mică, vasele de presiune cilindrice, orizontale sau verticale, prezintă unele avantaje economice față de cele sferice.

Materialul de construcție a rezervoarelor criogenice

Alegerea materialului de confecție este o problemă deosebit de importantă. În primul rînd, este necesar să se cunoască cum se comportă materialul la temperaturi foarte scăzute. Trebuie cunoscute atît proprietățile termice, cum ar fi căldura specifică și coeficientul de conductibilitate, cît și cele mecanice, elasticitatea, durabilitatea, fragilitatea și rezistența.

Oțelul carbon poate fi utilizat numai pentru temperaturi moderate, deoarece devine fragil la temperaturi joase. Foarte potrivite pentru temperaturi joase sînt cuprul, nichelul, aluminiul sau aliaje ale acestora. Oțelul inoxidabil cu un conținut de 18% crom și 8% nichel are de asemenea proprietăți foarte bune.

În consecință, rezervoarele în care se depozitează etilena la −30°C se confecționează din oțel carbon de granulație fină. La rezervoarele criogenice, vasul exterior se confecționează din oțel carbon, cel interior însă se confecționează din diverse aliaje, mai utilizate fiind:

— oțel inoxidabil 18/8 (18% crom și 8% nichel);
— aliaje de aluminiu și magneziu;
— oțel cu 9% nichel.

Sistemul de izolare a rezervoarelor criogenice

Rezervoarele de depozitare la temperaturi joase moderate se izolează în mod obișnuit prin aplicarea unui strat izolator pe suprafața exterioară a vasului. Ca material izolator se utilizează pluta, spuma de sticlă, buretele din material plastic etc.

La rezervoarele criogenice acest mod de izolare nu este adecvat din următoarele motive mai importante:

— Toate sistemele uzuale de izolație sînt suficient de permeabile pentru a permite aerului și vaporilor de apă să pătrundă în interiorul izolației. Apa și bioxidul de carbon îngheață, ceea ce duce la creșterea imediată a conductibilității termice și, cu timpul, la distrugerea izolației.

— O izolație obișnuită ar trebui aplicată într-un strat atît de gros, încît, pentru a evita pierderi prea mari de frig și condensarea permanentă a apei pe suprafața exterioară, acest sistem de izolație ar deveni neeconomic.

Pentru temperaturi joase s-au creat diverse sisteme de izolație etanșe, în general folosindu-se un material izolant granular introdus în spațiul cuprins între două vase concentrice. Ambele vase sînt etanșe; cel interior cuprinde produsul depozitat, cel exterior ferește materialul izolant de acțiunea atmosferei.

Spre a nu dimensiona vasul exterior la subpresiune, în general în spațiul dintre cele două vase se menține o mică suprapresiune, utilizînd un gaz care nu condensează la temperatura de depozitare (de exemplu aer uscat sau azot).

Transferul de căldură spre exterior se produce prin:

— conductibilitatea materialului granular;
— conductibilitatea gazului;
— convecția gazului;
— radiație;
— conductibilitatea fitingurilor și a suporților.

Uzual, pentru o temperatură de depozitare de −75°C, se realizează un coeficient total de transmisie de circa 1 $kcal/m^2 \cdot h \cdot {}^0C$.

În cazul cînd se dorește reducerea transferului de căldură sub această limită, se iau măsuri suplimentare, și anume:

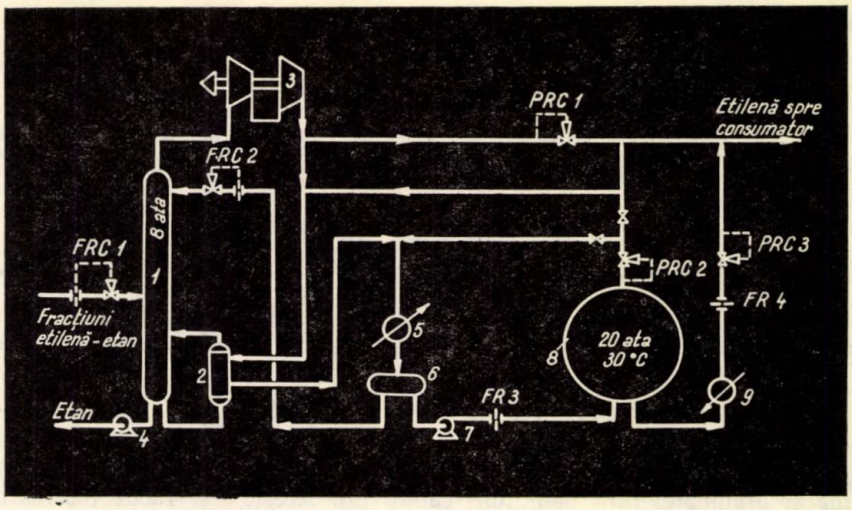


Fig. 2. Schema încadrării depozitului de etilenă în instalația în care se obține etilenă:

1 — coloană separare etilenă-etan; *2* — fierbător cu etilenă; *3* — turbocompresor; *4* — pompă pentru etan; *5* — condensator etilenă; *6* — vas reflux etilenă; *7* — pompă pentru etilenă; *8* — rezervor etilenă; *9* — evaporator pentru etilenă: FR_3; FR_4 — înregistrator de debit; FRC_1, FRC_2 — regulator înregistrator de debit; PRC_1, PRC_3 — regulator înregistrator de presiune.

— Se face vid în spațiul izolant, astfel încît conductibilitatea și convecția gazului se reduc la valori neglijabile.

— Se adaugă materialului izolant materiale speciale fin divizate, cu scopul de a reduce pierderile de frig prin radiație.

— Se reduce pierderea de frig prin fitinguri și suporți, dîndu-se o atenție deosebită formelor constructive alese.

Asemenea sisteme de izolare sînt foarte costisitoare și nu prezintă avantaje mari în cazul depozitelor industriale (cu excepția poate a depozitelor de hidrogen lichid și heliu lichid), deoarece se realizează pierderi de frig suficient de mici cu sistemul de izolație convențional descris.

Schema tehnologică a depozitării criogenice a etilenei

Depozitele criogenice, în afară de rezervorul de depozitare propriu-zis, cuprind o stație de frig necesară asigurării temperaturii scăzute de depozitare. Stația de frig are mai multe trepte în cascadă, numărul de trepte fiind determinat de temperatura care trebuie asigurată.

În rezervor, temperatura joasă este menținută prin autorăcire. Pierderile de frig prin izolația rezervorului duc la evaporarea unei cantități corespunzătoare de produs, care se evacuează prin intermediul unui regulator de presiune. Produsul evacuat este preluat de compresorul stației de frig, este recondensat și reintrodus în stare lichidă în rezervor.

În cazul etilenei, depozitul se leagă de instalația producătoare de etilenă, frigul necesar condensării produsului evaporat în rezervor fiind asigurat de instalația de frig a acesteia. Această instalație de frig lucrează de asemenea în cascadă, compresorul are mai multe trepte, fiecăreia corespunzîndu-i o anumită treaptă de frig. În funcție de presiunea de depozitare aleasă, produsul evaporat în rezervor este dirijat la treapta de compresiune adecvată. De obicei, compresorul mai are și funcțiunea de pompă termică pentru coloana de etilenă. El aspiră la una din trepte, iar vaporii de la vîrful coloanei îi comprimă și îi condensează într-un schimbător de căldură, care are funcțiunea atît de condensator, cît și de fierbător al coloanei respective.

În figura 2 se prezintă o schemă simplificată a unei asemenea instalații, care arată cum se încadrează depozitul de etilenă în schema tehnologică a instalațiilor în care se obține etilena. Schema cuprinde și un evaporator prin care se trece etilena depozitată în stare lichidă, în cazul în care se cere alimentarea consumatorilor din depozit. În exemplul ales se prezintă situația unui depozit în care etilena se depozitează la —30°C și circa 20 ata. În acest caz, etilena evaporată în rezervor se dirijează spre împinsul ultimei trepte a compresorului de etilenă, unde întîlnește o presiune apropiată. Schema unui depozit care lucrează la —100°C și circa 1 ata este similară, diferența esențială constînd în faptul că este necesară o pompă suplimentară care să ridice presiunea etilenei din depozite înainte de a trece prin evaporator la presiunea necesară. De asemenea, este necesar ca etilena evaporată în rezervor să fie introdusă la o treaptă mai joasă a stației de frig, spre a fi posibilă condensarea ei.

★

Combinatul petrochimic-Pitești, în curs de construcție, va fi dotat cu un depozit de gaze lichefiate conceput după cele mai noi realizări tehnice în acest domeniu, descrise în acest articol.

Depozitarea etilenei în cadrul combinatului se va face în sistem criogenic, la temperatura de —100°C și presiunea de 1 ata.

De asemenea, conducta de legătură și de transport pentru etilenă dintre Combinatul petrochimic-Pitești și Combinatul chimic-Rm. Vîlcea poate îndeplini și funcția de rezervă de etilenă pentru cîteva ore.

Bibliografie

1. Schutt, H. C. și Mattioli, A. R. În: The Oil and Gas Journal 4, aug. 1958.
2. Zick, L. P. și Clapp, M. B. În: Hydr. Process & Petr. Ref. iun. 1964.
3. Gallant, W. În: Hydr. Processing & Petr. Ref, aug. 1965.
4. * * * Chicago Bricedge & Iron Company, Prospect privind rezervoare criogenice.

Fr. Gothard, S. Popescu, S. Katz, Th. Dragomirescu, M. Bîrea, R. Russu şi C. Grozea

SINTEZA ŞI APLICAŢIILE UNOR SITE MOLECULARE

Stabilirea compoziţiei chimice şi a capacităţii de sorbţie a unor site moleculare de 4 Å obţinute din caolin*

În lucrări anterioare [1, 2] se tratează unele rezultate obţinute în legătură cu studiul fazelor principale ale sintezei sitelor moleculare microcristaline şi granulate, fără liant, din caolin [3]. Aceste lucrări nu tratează studiul tuturor fazelor procesului de preparare a acestor site moleculare; astfel se dau numai indicaţii sumare asupra unor operaţii care urmează după obţinerea propriu-zisă a structurii de sită moleculară. O asemenea operaţie este îndepărtarea excesului de hidrat de sodiu din granule, operaţie prin care trebuie să se obţină o compoziţie chimică stabilă în contact cu soluţii apoase sau amestecuri a căror impurificare, de exemplu cu ioni de sodiu, este nedorită. De asemenea se cunoaşte faptul că îndepărtarea excesului de reactanţi din masa zeoliţilor sintetici contribuie la stabilirea structurii lor în condiţii în care aceştia sînt folosiţi în procese industriale de separare [6].

Deşi se cunoaşte că sitele moleculare de tip A, din care fac parte şi sitele moleculare studiate în această lucrare, sînt stabile în principiu în contact cu apa lichidă, această proprietate nu poate fi generalizată fără rezerve şi asupra sitelor moleculare obţinute din caolin, conform procedeului amintit şi conform altor procedee asemănătoare [3, 5]. Aceasta datorită influenţei pe care o poate avea compoziţia chimică a materiei prime, diferită de compoziţia ideală, asupra stabilităţii zeolitului, ce poate manifesta defecte structurale şi datorită proceselor care pot avea loc între structura zeolitică şi impurităţile înglobate în materia primă naturală, în contact intim cu celulele elementare de zeolit, procese favorizate în condiţiile de sorbţie şi regenerare. De asemenea, operaţia în care se formează structura zeolitică în procesul de preparare, tratarea caolinului calcinat cu soluţii apoase de hidrat de sodiu, are loc tot în mediu apos, printr-un fenomen care în cazul general nu este în mod necesar ireversibil sau terminat, prin formarea structurii de zeolit.

Din motivele expuse, stabilitatea sitelor moleculare de acest fel trebuie examinată în primul rînd sub aspectul comportării lor în contact cu apa lichidă, mai precis în condiţiile în care se află aceste site moleculare imediat după formarea lor în procesul de spălare cu apă a excesului de hidrat de sodiu după tratarea caolinului calcinat cu soluţie de hidrat de sodiu. În acest articol se prezintă pe scurt unele rezultate obţinute în cercetarea operaţiei de spălare.

Pentru cunoaşterea condiţiilor în care se poate îndepărta complet excesul de hidrat de sodiu din masa sitelor moleculare sintetizate din caolin, s-au făcut încercări comparative de spălare în condiţii bine determinate, urmărindu-se, atît în cazul pulberilor microcristaline cît şi al granulelor, *p*H-ul apei în contact cu sitele moleculare, cît şi concentraţia ionului de sodiu în apă. În aceste lucrări de laborator, condiţiile de spălare au fost astfel alese, încît să se obţină indicaţii şi asupra modului de lucru recomandabil la scară mare. Astfel s-au făcut încercări comparative de spălare prin simplă agitare a granulelor şi a materialului microcristalin în contact cu apa, în vase obişnuite de laborator, şi prin recircularea continuă a apei de spălare în aparatura folosită în laborator pentru tratarea granulelor cu soluţii apoase [1]. Încercările au fost făcute cu granule şi pulberi obţinute în laborator din caolin de Aghireş calitatea I, în condiţii de sinteză apropiate de cele optime. Paralel s-au făcut şi unele încercări cu o probă de sită moleculară de provenienţă sovietică (de la VNIINP).

Ca criteriu al stabilităţii structurii zeolitice a fost folosită capacitatea de sorbţie izotermă, determinată în aparatura de echilibru, descrisă într-una dintre notele anterioare [4]. De asemenea a fost determinată cantitatea de apă reţinută de sita moleculară calculînd-o din compoziţia amestecului de *n*-butanol şi apă trecut prin probe cîntărite de site moleculare, după activare la 350°C, compoziţie stabilită la rîndul ei cu ajutorul indicelui de refracţie. Metoda a fost descrisă amănunţit într-una din lucrările citate [1]. Cantitatea de ioni de sodiu îndepărtată din produsele sintetizate a fost calculată din cantitatea apelor de spălare şi concentraţia ionilor de sodiu în aceste ape, metodă mai precisă decît analiza chimică a alumosilicatului spălat. *p*H-ul soluţiilor a fost determinat în cazul încercărilor de spălare prin indicatori de culoare, iar în cazul încercărilor în care a fost studiată influenţa spălării asupra *p*H-ului, prin metoda electrometrică.

Rezultate obţinute în încercările comparative de spălare cu apă a sitelor moleculare proaspăt preparate din caolin, sub formă microcristalină şi sub formă granulată fără liant, efectuînd spălarea în condiţii statice *a* şi în condiţiile dinamice *b*, sînt redate în tabela 1.

În toate cazurile raportul apă/sorbent s-a păstrat constant = 2,5, iar timpul de contact între soluţie şi solvent de 5 min.

Se constată că excesul de hidrat de sodiu este îndepărtat mult mai repede din pulberi decît din

* Lucrare prezentată la cea de-a III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, 1966 (nota a VIII-a).

Tabela 1

REZULTATELE SPĂLĂRII SITELOR MOLECULARE ÎN DIFERITE CONDIȚII CU APĂ

Nr. crt.	Specificare	Unitate de măsură	Valori		
	a. Spălarea succesivă în condiții statice				
1	Granulația și proveniența probei de sită moleculară	—	din caolin microcristalin	Aghireș granule 1—2 mm	Tip NaA VNIINP
2	Numărul spălărilor	—	3	3	3
3	*p*H-ul primei ape de spălare	—	14,0	11,5	9,5
4	*p*H-ul ultimei ape de spălare	—	10,5	8,5	9,5
5	Concentrația NaOH în prima apă de spălare	g/100 cm^3	0,65	0,07	0,03
6	Concentrația NaOH în ultima apă de spălare	g/100 cm^3	0,35	0,07	0,01
7	Apă reținută la prima trecere, det. prin metoda apă — *n*-butanol la 20°C	g/100 g	40,5	30,7	22,8
8	Capacitatea de sorbție det. prin metoda echilibrului	g/100 g	18,4	18,9	22,6
	b. Spălarea continuă a sorbenților în condiții dinamice				
1	Proveniența și granulația probei de sită moleculară	—	din caolin microcristalin	Aghireș granule 1—2 mm	Tip NaA VNIINP
2	Numărul spălărilor	—	7	7	7
3	*p*H-ul primei ape de spălare	—	14	14	9,5
4	*p*H-ul ultimei ape de spălare	—	9,5	9,0	9,5
5	Concentrația NaOH în prima apă de spălare	g/100 cm^3	1,0	0,8	0,0026
6	Concentrația NaOH în ultima apă de spălare	g/100 cm^3	0,1	0,07	0,0008
7	Apă reținută la prima trecere a amestecului *n*-butanol — apă, la 20°C	g/100 g	23,6	24,6	
8	Apă reținută la prima trecere a amestecului, *n*-butanol — apă, la 20°C după 7 spălări	g/100 g	19,8	20,8	
9	Capacitatea de sorbție det. prin metoda echilibrului	g/100 g	19,1	16,0	21,3
10	Capacitataea de sorbție det. prin metoda echilibrului după 7 spălări succesive	g/100 g	19,4	18,7	20,5

Tabela 2

VARIAȚIA CANTITĂȚII DE APĂ REȚINUTE LA 20°C DE CĂTRE PROBE DE SITE MOLECULARE DE 4 Å ÎN FUNCȚIE DE NUMĂRUL REGENERĂRILOR

Probe nespălate					După spălare la *p*H constant						
inițial	după regenerarea nr.: 1	2	3	4	inițial	după regenerarea nr. : 1	2	3	4	*p*H apă	Capacitate de sorbție, metoda echilibrului
	a. Granule de diametru 1,6 mm sintetizate din caolin										
34,5	—	—	—	—	17,0	17,3	17,3	16,7	16,0		15,5
49,2	34,5	31,5			17,8	17,4	16,3	16,3	16,3		17,2
21,3	20,3	20,5	16,6	16,6	16,0					9,2	
34,8	23,8	17,3	16,7	16,9	16,8						
	b. Site moleculare LINDE-4A, granule de diametru 1,6 mm										
					23,5					9,4	
22,7	22,5										
22,7	22,5	22,0	21,9		21,4					9,5	

granule și mai repede prin spălarea continuă decît prin contactul static cu apa de spălare.

Diferențele dintre cantitățile de apă reținute, evaluate din uscarea *n*-butanolului în determinarea capacității de sorbție, se datoresc prezenței excesului de hidrat de sodiu în sorbent și pot indica prezența acestui exces.

După cum rezultă din compararea acestor date obținute înainte și după operațiile de spălare, capacitatea de sorbție determinată prin metoda echilibrului nu este influențată de prezența excesului de hidrat de sodiu.

În tabela 2 este redată variația cantității de apă reținute de 100 g de granule proaspăt sintetizate, cu numărul regenerărilor, pe baza determinărilor prin metoda trecerii amestecurilor de apă — *n*-butanol și după spălări succesive cu apă pînă la *p*H constant.

Se constată scăderea rapidă a cantității de apă reținută care devine practic egală după 3—4 cicluri cu capacitatea de sorbție determinată prin metoda

Tabela 3

VARIAȚIA *p*H-ULUI APEI DE SPĂLARE ÎN TIMP ȘI CU NUMĂRUL SPĂLĂRILOR SUCCESIVE

Valoarea *p*H-ului în cursul spălării											
1				4				8			
durata, h	*a*	*b*	*c*	durata, h	*a*	*b*	*c*	durata, h	*a*	*b*	*c*
1,5	11,9	12,18	11,6	1,0	9,45	8,83	8,74	1,0	6,78	6,45	6,88
2,5	11,88	12	11,55	24	10,2	10,46	10,06	2	7,64	7,05	7,40
3,5	11,6	11,9	11,31	48	10,05	10,32	9,78	3	8,68	7,59	8,33
24	11,53	11,79	11,24					42	9,29	9,46	9,28
								43	9,37	9,57	9,45
								44	9,43	9,65	9,54

echilibrului. Excesul de hidrat de sodiu a fost deci îndepărtat și compoziția sorbentului stabilizată prin trecerea amestecului de *n*-butanol — apă prin coloană. Trebuie menționat că cantitățile mici de hidroxid de sodiu care se dizolvă în amestec duc la obținerea unor valori mai mari decît cele reale, pentru cantitatea de apă reținută prin metoda descrisă, datorită faptului că măresc indicele de refracție a amestecului *n*-butanol — apă.

Extragerea unei părți din excesul de hidroxid de sodiu în timpul determinării cantității de apă reținute influențează în schimb în sensul obținerii unor valori ceva mai mici decît cele reale; prin urmare aceste două efecte care se manifestă în paralel se compensează cel puțin în parte. După spălarea la *p*H constant cantitatea de apă reținută rămîne constantă și apropiată de valoarea capacității de sorbție determinată prin metoda echilibrului.

Variația *p*H-ului apei de spălare în timp și variația *p*H-ului cu numărul spălărilor succesive efectuate cu un exces mare de apă, respectiv valoarea de echilibru a *p*H-ului acestor site moleculare în contact cu apa lichidă, rezultă din datele tabelelor 3 și 4. Rezultatele din tabela 3 au fost obținute prin spălarea succesivă a 10 g site moleculare granulate de 4 Å din caolin, de fiecare dată cu cîte 300 cm³ apă. În tabele sînt indicate și capacitățile de sorbție și *p*H-ul de echilibru determinate în paralel la probe de sită moleculară de proveniență străină (LINDE).

Șarjele 20, 21 și 22 au avut capacități de sorbție de 15,6, 17,2, respectiv 13,8 g apă/100 g determinată prin metoda echilibrului, valori stabile care se mențin și după contactul îndelungat cu apa lichidă în procesul de spălare în condițiile date în tabela 4.

Tabela 4

*p*H-UL INIȚIAL ȘI DUPĂ SPĂLARE LA *p*H CONSTANT AL UNOR ȘARJE INDUSTRIALE DE SITE MOLECULARE DE 4 Å SINTETIZATE DIN CAOLIN

Șarja nr.	*p*H-ul a 100 cm³ apă în contact cu 10 g sită moleculară		Nr. spălărilor cu:		Cantitatea totală de apă, cm³	Durata totală, h
	inițial	la *p*H constant	100 cm³ apă	190 cm³ apă		
20	11,9	9,43	18	9	3 510	302
21	12,18	9,63	18	9	3 510	302
22	11,6	9,54	18	9	3 510	302
35	10,91	9,15	12	5	2 150	86
36	10,85	9,59	12	5	2 150	86
41	11,63	9,65	12	5	2 150	131
42	11,38	9,48	12	5	2 150	131
Sita moleculară LINDE 4A	9,43	9,43	11	13	5 170	227

Concluzii

1. Spălarea sitelor moleculare care se obțin din caolin prin procesul granulării fără adaos de liant, cu un exces suficient de mare de apă, permite îndepărtarea practic completă a excesului de hidroxid de sodiu din granule. Această operație nu influențează capacitatea de sorbție pentru apă a zeolitului și nu îndepărtează sodiul legat de structura zeolitului.

2. În cazul probelor de site moleculare insuficient spălate cantitatea de apă reținută calculată din datele uscării butanolului normal, pe baza indicelui de refracție a butanolului trecut printr-o coloană încărcată cu site moleculare, este mai mare decît capacitatea de sorbție, datorită spălării excesului de hidroxid de sodiu de către butanolul umed.

3. *p*H-ul în contact cu sitele moleculare sintetizate din caolin este de aproximativ 9,5, ceea ce corespunde cu valoarea indicată pentru sitele moleculare de tip A în literatura de specialitate.

4. Pentru obținerea unei compoziții chimice stabile în contact cu apa lichidă, aceste site moleculare trebuie spălate pînă la *p*H = 9,5, realizîndu-se atunci o capacitate de sorbție stabilă, care nu este influențată de prezența apei lichide la temperatura ordinară și care poate fi determinată prin metoda trecerii amestecului de apă—*n*-butanol prin coloane încărcate cu asemenea site moleculare activate, conform metodei descrise într-o lucrare anterioară.

Bibliografie

1. Ciocoiu, P., Dinescu, A., Dinescu, R., Gothard, Fr. Minea, I., Russu, R. și Solacolu, S. În: Rev. Chim. **15**, nr. 7, 1964, p. 404—408.
2. Gothard, Fr., Imbrea, A., Russu, R., Minea, I. și Vlădeanu, Al. Lucrare prezentată la Congresul mondial de chimie, Varșovia, 1964.
3. * * * Brevet R.P.R. 42710, 1963.
4. Gothard, Fr., Minea, T., și Russu, R. Bul. științific și tehnic, al Institutului politehnic Timișoara, **10** (24), nr. 1, 1965, p. 59—63.
5. Howell, P. A., Acara, N. A., și Towne, M. R. jr. Brevet francez 1281545; Kenneri, Ph. și Maher, C. K. Brevet francez 1264441.
6. Hersh, Ch. K. Molekular Sieves, Reinhold, 1961.

S. Sîrbu și V. Tucă

DISPOZITIV DE REGLARE PROGRAMATĂ A TEMPERATURII ÎNTR-UN CUPTOR ELECTRIC ÎN LIMITELE 30 — 500°C

Ținînd seamă de diversitatea operațiilor tehnologice dintr-un laborator de cercetare chimică — și în special în problema caracterizării unor produse cercetate — s-a ivit necesitatea realizării unui dispozitiv de programare a temperaturii într-un cuptor după cele mai diverse profile de creștere a temperaturii. În figura 1 sînt date cîteva curbe teoretice care se pot realiza la acest dispozitiv, și anume: în timpul de încălzire t_i se pot realiza diferite pante ale curbei, ceea ce reprezintă viteza de creștere a temperaturii în unitatea de timp:

$$\operatorname{tg}\alpha_i = \frac{\theta\,(°C)}{t\,(s)}.$$

Porțiunile de dreaptă t_c reprezintă intervalele de timp în care temperatura se menține constantă, caracterizate printr-o valoare a mărimii de referință w_i și a mărimii reglate x_k.

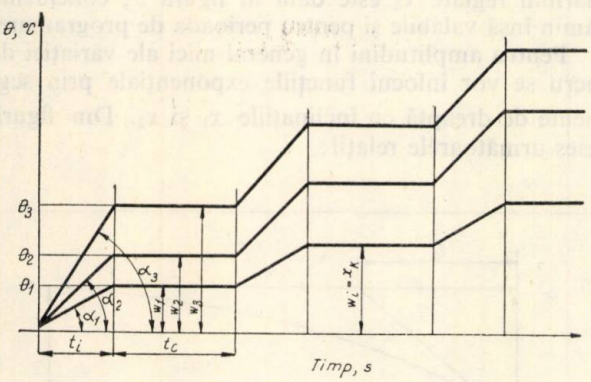


Fig. 1. Curbele teoretice de creștere programată a temperaturii în funcție de timp.

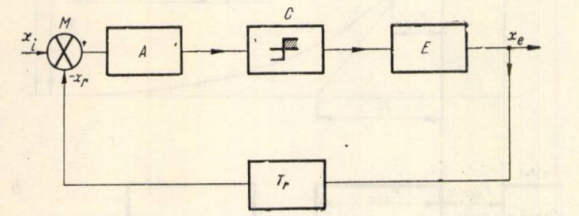


Fig. 2. Schema-bloc a dispozitivului de reglare programată a temperaturii:

x_i — mărime de intrare; x_e — mărime de ieșire; x_r — mărime de reacție; A — amplificator electronic; C — element de comandă; E — element de execuție; T_r — traductor de reacție; M — element de măsurare și comparație.

În acest sens a fost utilizat dispozitivul de reglare automată a cărei schemă-bloc este dată în figura 2.

Considerente teoretice privind sistemul de reglare ales

Conectarea unui regulator bipozițional cu elementul automatizat de ordinul I cu timp mort — cum este cazul de față — se caracterizează printr-o construcție relativ simplă, ușor realizabilă și cu o precizie destul de ridicată.

Elementul automatizat — cuptorul electric de încălzire — este caracterizat prin ecuația:

$$c_1 \cdot x'(t) = m(t) + c_{oz} \cdot z(t) \qquad (1)$$

unde:

x este mărimea reglată;
z — mărimea de perturbație;
m — mărimea de execuție.

Mărimea de execuție m poate avea două valori-limită pentru cazul regulatorului bipozițional, și anume:

$$\left.\begin{aligned} m_r &= +m_0 \text{ dacă } (x - w) = x_w < 0 \\ m_r &= -m_0 \text{ dacă } (x - w) = x_w > 0 \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

unde m_0 este saltul de comutare a releului care aduce sistemul la echilibru.

Din ecuația (1) reiese că cele două viteze de modificare a mărimii reglate x au ecuațiile:

$$\left.\begin{aligned} x'_1 &= \frac{+m_0}{c_1} - \frac{c_{oz}}{c_1} \cdot z \\ x'_2 &= \frac{-m_0}{c_1} - \frac{c_{oz}}{c_1} \cdot z \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Evoluția în timp a mărimii reglate x se compune deci din două segmente de dreaptă, avînd aceste două viteze de variație. Schimbarea poziției comutatorului de energie — cu valoare $\pm m_0$ — va avea loc întotdeauna atunci cînd caracteristica mărimii reglate x intersectează linia valorii de referință w. Datorită timpului mort însă trece un timp T_m pînă ce această comutare devine vizibilă în caracteristica mărimii reglate x.

În figura 3 sînt date caracteristicile unui element automatizat de ordinul unu cu timp mort și comportare proporțională, precum și efectul reglării bipo-

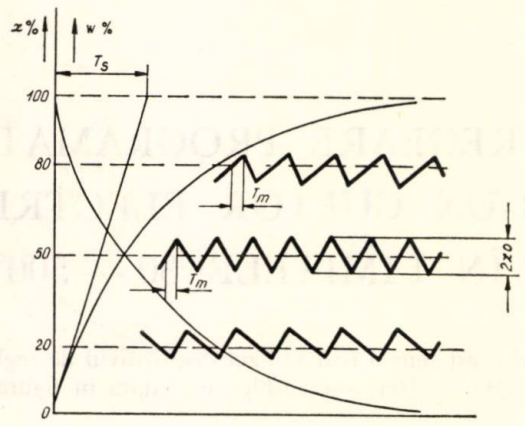


Fig. 3. Variația în timp a mărimii reglate la un domeniu de execuție fix și diferite valori prescrise la un regulator bipozițional (reglare cu program).

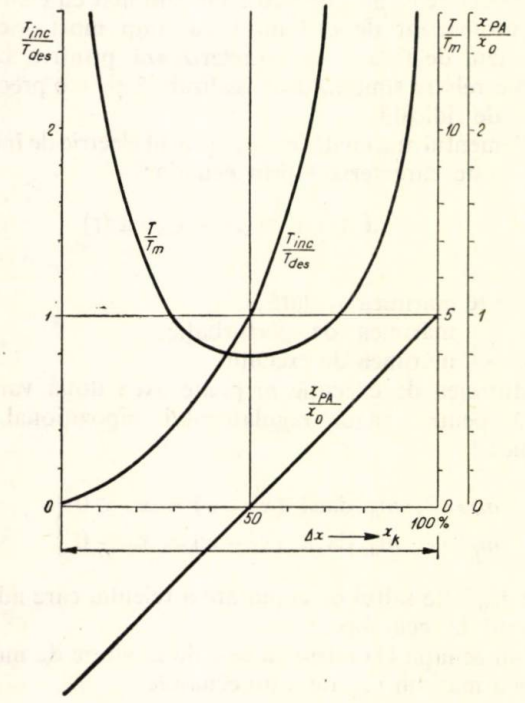


Fig. 4. Date ale procesului de reglare automată bipoziționlă pentru un element automatizat de ordinul unu cu timp mort.

ziționale, curbele de variație în timp (răspunsul indicial) a mărimii reglate x, valorile de referință w ale regulatorului, intervalul de conectare $2\ x_0$, constanta de timp a cuptorului T, precum și valoarea timpului mort al sistemului T_m.

Se poate observa că vitezele de creștere și scădere x_1' și x_2' a mărimii reglate depind în mare măsură și de valoarea mărimii de referință w. Pentru o valoare prescrisă w de 50%, cele două viteze de modificare x_1' și x_2' care corespund celor două poziții de conectare ale comutatorului de energie vor fi egale. La valori însă de referință w mici, viteza de creștere va fi mai mare decît cea de descreștere (cazul notat cu 20%), pe cînd la valori de referință mai mari de 50% situația este inversă (cazul notat cu 80%). Toate datele caracteristice ale variației de lucru (intervalul de conectare) vor fi deci dependente de valoarea de referință w. Rezultatul calculelor efectuate este reprezentat în figura 4.

Curbele din figura 4 se referă la domeniul $\Delta x = K_s m_0$ al mărimii reglate și la trecerea elementului automatizat dintr-un regim staționar în altul, atunci cînd comutatorul de energie comută cu un « salt de comutare m_0 ». Din această figură reiese că nu poate fi folosit întregul domeniu Δx, ci că valoarea de referință w poate fi dată numai în limitele de aproximativ 60% din acest domeniu (de la 20 pînă la 80%). Aceasta deoarece în pozițiile-limită durata de oscilație a variației de lucru crește rapid, regulatorul aflîndu-se mai mult timp într-una sau alta dintre pozițiile-limită, și în acest timp nu va avea posibilitatea să acționeze împotriva mărimilor de perturbație. Dimpotrivă, în domeniul valorilor de referință w medii, orice modificare a mărimii de perturbație va primi imediat ca răspuns o prelungire sau scurtare a timpului în care regulatorul se menține într-una dintre pozițiile de comutare, deoarece acești timpi sînt încă destul de scurți.

Nu trebuie trecut însă cu vederea faptul că prin natura lui programatorul de temperatură își schimbă continuu valoarea de referință w, iar funcționarea regulatorului în jurul valorii lui $w = 50\%$ pune probleme uneori greu de depășit. Soluția adoptată în cazul dispozitivului executat este redată în continuare.

Caracteristica de timp a procesului tranzitoriu pentru porțiunea de termostatare la o valoare a mărimii reglate x_k este dată în figura 5; concluziile rămîn însă valabile și pentru perioada de programare.

Pentru amplitudini în general mici ale variației de lucru se vor înlocui funcțiile exponențiale prin segmente de dreaptă cu înclinațiile x_1' și x_2'. Din figură reies următoarele relații:

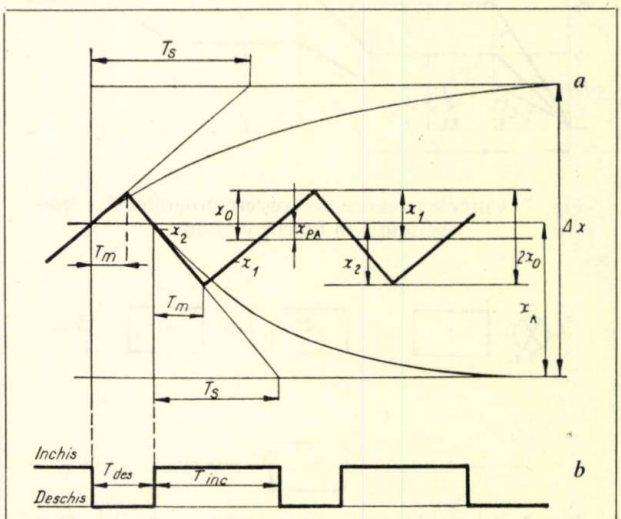


Fig. 5. Caracteristica unui proces de reglare bipoziționlă la un element automatizat de ordinul unu cu timp mort:
a — caracteristica mărimii reglate x; *b* — caracteristica mărimii de execuție m.

— limita superioară de abatere:

$$x_1 = T_m \cdot x_1' \tag{4}$$

— limita inferioară de abatere:

$$x_2 = T_m \cdot x_2' \tag{5}$$

— amplitudinea variației de lucru:

$$x_0 = \frac{x_1 + x_2}{2} \tag{6}$$

— abaterea:

$$x_{PA} = x_0 - x_1 = \frac{x_2 - x_1}{2} = T_m \frac{x_2' - x_1'}{2} \tag{7}$$

— durata oscilației:

$$T = T_m \left(2 + \frac{|x_1'|}{|x_2'|} + \frac{|x_2'|}{|x_1'|}\right). \tag{8}$$

Valorile vitezelor de modificare x_1' și x_2' se pot determina ușor din constanta de timp T_s a elementului automatizat:

$$x_1' = \frac{\Delta x - w}{T_s} \quad \text{și} \quad x_2' = \frac{w}{T_s}. \tag{9}$$

În acest fel datele legate de variația de lucru (intervalul de conectare) pot fi exprimate în funcție de valoarea mărimii de referință w. Astfel din relațiile (4—8) și (9) rezultă:

— amplitudinea variației de lucru:

$$x_0 = \frac{\Delta x}{2} \frac{T_m}{T_s} \tag{10}$$

— abaterea:

$$x_{PA} = x_0 \left(2 \frac{w}{\Delta x} - 1\right) \tag{11}$$

— durata oscilației:

$$\frac{T}{T_m} = \frac{1}{\frac{w}{\Delta x} - \left(\frac{w}{\Delta x}\right)^2} \tag{12}$$

Aceste relații au fost utilizate pentru construirea figurii 4.

Din relația (10) rezultă că se poate micșora amplitudinea variației de lucru x_0, acționînd atît asupra timpului mort T_m, cît și prin modificarea curbei de încălzire — răcire a elementului automatizat, variind rezerva de putere disipată pe rezistența de încălzire R_s sau schimbînd constanta de timp T_s.

Pentru micșorarea timpului mort T_m au fost luate următoarele măsuri:

a. Rezistența de încălzire a fost executată din sîrmă cu diametru cît mai mic, evitînd prin aceasta înmagazinarea căldurii în materialul încălzitor.

b. A fost introdus un ventilator de recirculare a aerului în cuptor, făcînd posibilă o încălzire omogenă în tot cuptorul și într-un timp minim de la darea comenzii.

c. Elementul sensibil — termorezistența — a fost plasat în imediata apropiere a rezistenței electrice; bineînțeles că zona plasării elementului sensibil coincide cu cea a probei de încălzire.

Pentru reducerea amplitudinii variației de lucru se poate acționa, după cum s-a precizat, și asupra lui Δx și T_s, însă ținînd seamă de unele limite posibile.

Asupra constantei de timp a elementului automatizat nu se poate acționa prea mult, cuptorul fiind construit de la început în funcție de necesitățile tehnologice, ea rămînînd aproximativ constantă pe toată durata procesului de încălzire. Trebuie ținut cont că o constantă de timp T_s prea mică duce la o frecvență de conectare a elementului încălzitor prea mare, care în anumite împrejurări duce la o uzură inadmisibilă a regulatorului.

Frecvența de conectare are expresia:

$$f_c = \frac{1}{4} \frac{\Delta x}{x_0} \frac{1}{T_s} \tag{13}$$

și după cum se observă ea este influențată de constanta de timp T_s, de domeniul mărimii reglate Δx, respectiv de rezerva de energie și de intervalul de conectare $2x_0$ (fig. 5).

Se știe însă că domeniul mărimii reglate Δx este proporțional cu rezerva de energie din sistem și că prin variația acesteia se poate influența într-un sens sau altul funcționarea optimă a dispozitivului. De exemplu, scăderea rezervei de energie duce la micșorarea zonei de oscilație, dar în același timp apare pericolul micșorării vitezei de răspuns al sistemului la apariția perturbațiilor. Apoi, o dată cu mărirea valorii de referință w, crește și abaterea statică x_{PA} conform relației (11), ajungînd la valoarea x_0 cînd $w = \Delta x$. Este de dorit să se lucreze la valori ale lui w cît mai apropiate de $\frac{\Delta x}{2}$, unde abaterea este minimă, însă caracterul de programator de temperaturi relevă faptul că valoarea de referință w se schimbă mereu.

În cazul prototipului executat s-a procedat la conectarea unor rezistențe în paralel pe parcursul procesului de încălzire, ajungînd ca pe ultima porțiune a încălzirii să lucreze în sistem o putere de 3 ori mai mare decît la început (fig. 6). Conectarea rezistențelor suplimentare în circuit s-a realizat cu

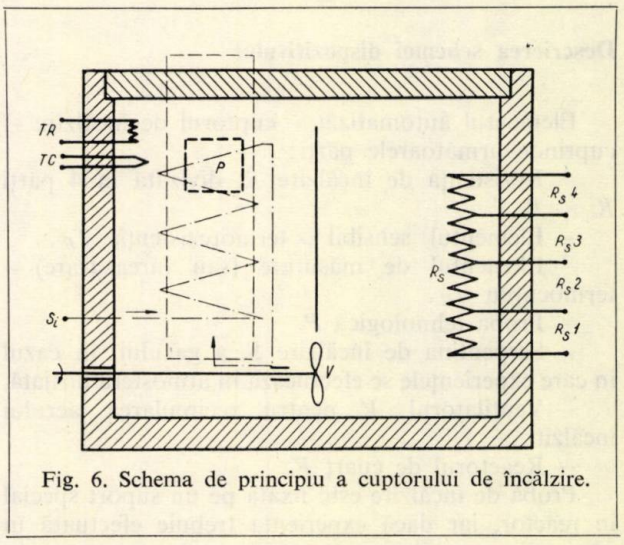


Fig. 6. Schema de principiu a cuptorului de încălzire.

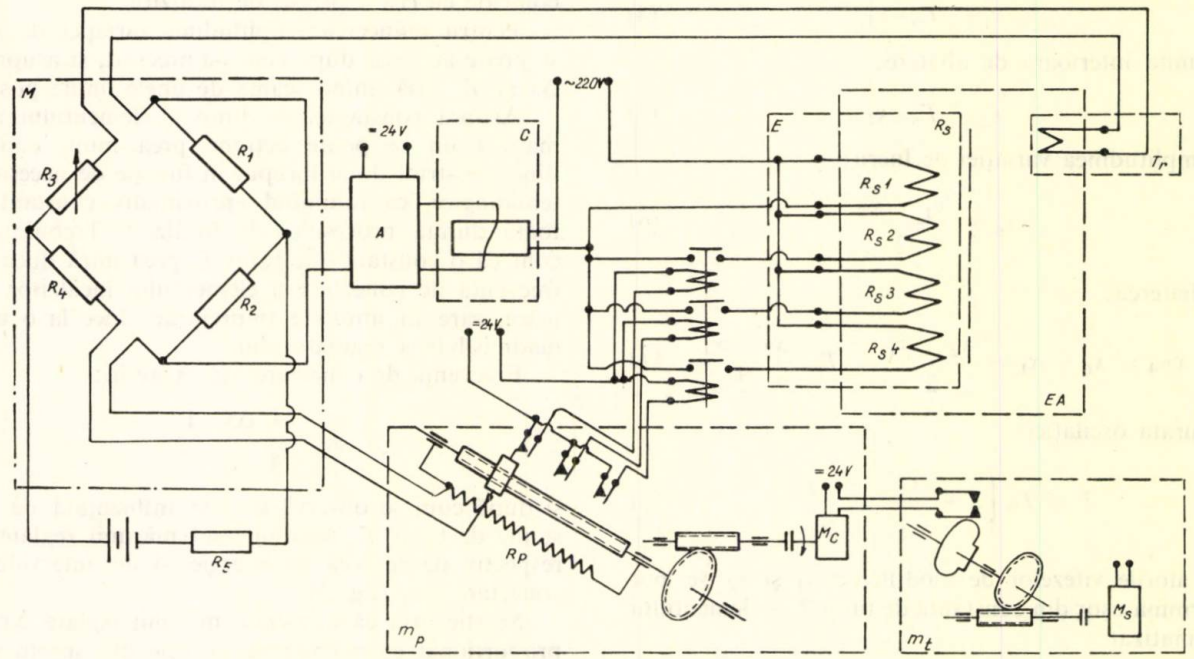


Fig. 7. Schema de principiu a dispozitivului de reglare programată a temperaturii:
M — elementul de comparaţie format dintr-o punte Wheatstone; *A* — amplificator electronic; *C* — elementul de comandă; *E* — elementul de execuţie; *EA* — elementul automatizat — cuptorul electric; m_p — mecanismul de programare; m_t — mecanismul de timp.

ajutorul unor relee montate pe axul programatorului, aşa cum este indicat în figura 7. În felul acesta s-a rezolvat în mod favorabil reducerea intervalului de conectare pînă la valori de $\pm$ 0,5°C sau chiar $\pm$ 0,25°C faţă de $\pm$ 1°C cît a fost planificat. La fel s-a realizat şi reducerea abaterii staţionare x_{PA} şi a frecvenţei de conectare f_c.

Din figura 4 reiese că perioadele de conectare şi deconectare a elementului încălzitor sînt un indiciu pentru alegerea rezervei de energie cu care se lucrează; valoarea optimă a raportului T_{inc}/T_{dec} este cuprinsă între 0,8 şi 1,3 şi el poate indica momentul în care trebuie adăugată o cantitate suplimentară de energie pentru încălzire.

Descrierea schemei dispozitivului

Elementul automatizat — cuptorul de încălzire — cuprinde următoarele părţi:

— Rezistenţa de încălzire R_s divizată în 4 părţi $R_{s_1} - R_{s_4}$.

— Elementul sensibil — termorezistenţă T_R.

— Elementul de măsurare (sau înregistrare) — termocuplu T_C.

— Proba tehnologică *P*.

— Serpentina de încălzire S_i a gazului, în cazul în care experienţele se efectuează în atmosfera dirijată.

— Ventilatorul *V* pentru recircularea aerului încălzit.

— Reactorul de cuarţ R_c.

Proba de încălzire este fixată pe un suport special în reactor, iar dacă experienţa trebuie efectuată în atmosferă dirijată, gazul respectiv se introduce prin serpentina S_i care îl preîncălzeşte şi apoi intră în reactor.

Ventilatorul *V* este antrenat din exterior de un motor electric şi are rolul micşorării timpului mort T_m, precum şi al realizării unui mediu de încălzire omogen.

Elementul sensibil T_R care are funcţiunea de rezistenţă de reacţie negativă în schema regulatorului este confecţionat din fir de platină pe suport de azbest.

Schema de principiu a dispozitivului de reglare este dată în figura 7, care are la bază schema-bloc (fig. 2).

Elementul de comparaţie *M* din figura 2 este realizat printr-o punte Wheatstone care în două braţe are rezistenţe fixe R_1 şi R_2, iar celelalte două conţin, unul rezistenţa de programare R_p şi altul rezistenţa de reacţie negativă T_R.

La început puntea fiind echilibrată, dispozitivul de reglare este în repaus. În momentul în care programatorul intră în funcţiune, puntea se dezechilibrează — prin mărirea rezistenţei R_p şi rezistenţa de sarcină R_s va încălzi cuptorul — elementul automatizat — pînă cînd rezistenţa de reacţie T_R prin încălzire va avea aceeaşi valoare cu rezistenţa de programare. În acel moment puntea va fi din nou echilibrată şi se va întrerupe alimentarea rezistenţei de sarcină; dar programatorul continuă să varieze rezistenţa R_p, se va produce o nouă dezechilibrare, şi rezistenţa de sarcină va ridica din nou nivelul temperaturii în cuptor pînă cînd rezistenţa T_R va creşte şi va echilibra puntea.

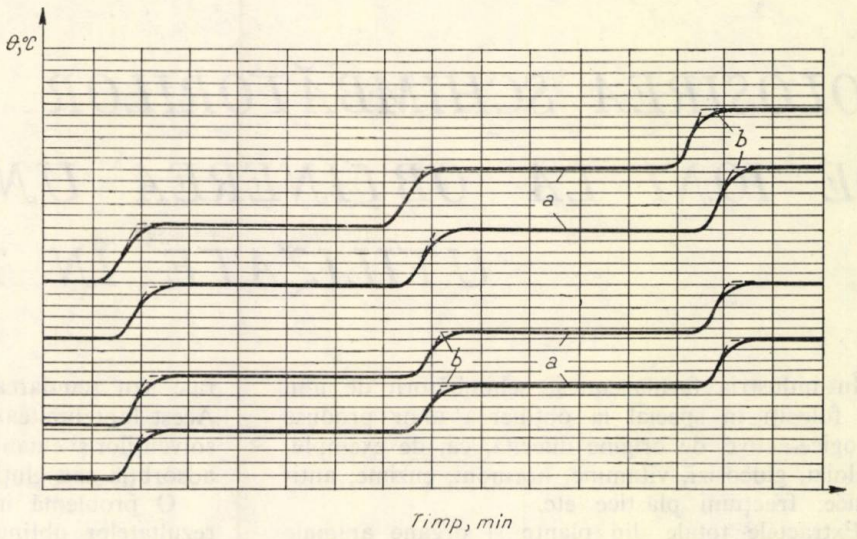


Fig. 8. Curbele răspuns ale sistemului de reglare programată a temperaturii la un dispozitiv cu timp mort:
a — curbele teoretice; *b* — curbele reale de răspuns.

Acest proces va continua pînă la terminarea perioadei de încălzire t_i (fig. 1), cînd în cuptor s-a atins nivelul de temperatură θ_1. În perioada t_c temperatura se va menține constantă datorită faptului că programatorul a fost oprit, și pe această perioadă dispozitivul de reglare are funcțiunea de termostatare.

Realizarea diferitelor pante ale curbei de încălzire (fig. 1) se face variind viteza de înaintare a cursorului de la rezistența de programare (fig. 7), iar timpii de încălzire t_i și termostatare t_c (fig. 1) se realizează în funcție de cerințele tehnologice prin mecanismul de timp m_t (fig. 7).

Mecanismul de programare m_p se realizează cu un motor de curent continuu M_c, care antrenează cursorul rezistenței R_p, iar cel de timp m_t cu un motor sincron M_s care pune în mișcare cama de comandă cu profil reglabil. Viteza motorului de curent continuu se variază de la un cursor etalonat direct în număr de grade pe minut și are avantajul posibilității realizării oricărei pante de creștere a temperaturii.

Elementul de execuție E este format din patru rezistențe de încălzire $R_{s_1} - R_{s_4}$, din care una intră în funcțiune la partea de jos a nivelului de temperatură din cuptor, iar celelalte după atingererea unor valori, așa cum este indicat în figura 7. Această legare în paralel, respectiv varierea rezervei de putere din cuptor, satisface dezideratul arătat la partea teoretică și în special acela al măririi sensibilității regulatorului, micșorînd amplitudinea variației de lucru x_0.

Amplificatorul A este realizat din elemente semiconductoare care a permis miniaturizarea lui, iar elementul de comandă este format de un releu magnetoelectric cu punct de zero.

În figura 8 sînt date curbele de răspuns (răspunsul indicial) ale dispozitivului realizate la un aparat înregistrator — curbele pline — iar liniile punctate indică curbele teoretice calculate.

Concluzii

1. Dispozitivul de reglare programată a temperaturii a fost realizat prin îmbinarea unui regulator bipoziţional cu un element automatizat de ordinul unu cu timp mort.

Deşi apare domeniul de oscilaţie caracteristic sistemelor de reglare discontinue, sensibilitatea şi precizia nu sînt cu nimic mai prejos decît la un regulator proporţional continuu.

Se poate lua de exemplu mărimea abaterii x_{PA} care are valoarea:

— Regulator $P_{continuu}$ cu $K_R = 0{,}5\ K_{RK}$;

$$x_{PA} = \frac{4}{3} \cdot \frac{c_{oz}}{c_1} T_m \cdot z$$

— Regulator bipoziţional: $x_{PA} = \frac{c_{oz}}{c_1} T_m \cdot z$

2. Construcţia dispozitivului nu implică greutăţi deosebite la realizarea lui; el se poate confecţiona cu materiale din ţară şi la un preţ relativ scăzut faţă de aparatajul similar din import. În schimb prezintă avantajul că cu ajutorul lui se pot realiza caracteristici flexibile, şi prin îmbinare judicioasă a elementelor mecanismului de timp cu a celui de programare se pot realiza practic orice profile ale curbei de creştere a temperaturii.

3. Dispozitivul de reglare programată a temperaturii a fost realizat ca prototip, şi în prezent funcţionează în probe tehnologice de durată, dînd rezultate satisfăcătoare.

Bibliografie

1. Oppelt, W. Tehnica reglării automate. Bucureşti, Editura tehnică, 1965.
2. Curievici, I. Automatizări în industria chimică, Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1966.
3. Hengstenberg, I., Sturm, B. şi Winkler, O. Messen und Regeln in der Chemischen Technik. Berlin, Springer, 1960.

T. Şişman şi I. Mahlis

FOLOSIREA SCHIMBĂTORILOR DE IONI LA OBŢINEREA UNOR PROTIDE UTILIZATE ÎN TERAPEUTICĂ

În industria farmaceutică, schimbătorii de ioni sînt folosiţi în special la obţinerea unor produse biologice-active de origine diferită, ca, de exemplu, alcaloizi, glucosizi, vitamine, hormoni, enzime, antibiotice, fracţiuni plastice etc.

Extractele totale din plante şi organe animale conţin, pe lîngă substanţele active, şi cantităţi însemnate de substanţe inerte din punct de vedere terapeutic. Folosirea schimbătorilor de ioni da posibilitatea obţinerii substanţelor active din aceste amestecuri complexe [1].

În funcţie de proprietăţile fizico-chimice ale substanţelor care se izolează şi ale schimbătorilor de ioni folosiţi, sînt absorbiţi fie principii activi, fie impurităţile (principii activi trecînd în efluent). Alegerea răşinii şi a procedeului care urmează să fie aplicat comportă atît cunoştinţe temeinice despre schimbătorii de ioni folosiţi cît şi despre natura substanţelor care se izolează.

Datorită caracterului polar, substanţele protidice au o afinitate deosebită faţă de schimbătorii de ioni. Caracterul amfoter al protidelor determină adsorbţia lor pe cationiţi, cît şi pe anioniţi, dar este necesar ca reţinerea să devină reversibilă prin eluţie.

Structura chimică a schimbătorului şi în special grupările reactive ale acestuia imprimă selectivitatea separărilor de protide, funcţie de *p*H şi de puterea ionică [2]. În mare măsură selectivitatea este determinată şi de gradul de reticulare al schimbătorului folosit [3]. Pe măsură ce gradul de reticulare al răşinii creşte, adsorbţia protidelor cu greutăţi moleculare mari se micşorează, permiţînd astfel o separare între protidele cu greutăţi moleculare diferite. Protidele cu greutăţi moleculare mari sînt uşor reţinute de către cationiţii şi anioniţii derivaţi de celuloză cu structură poroasă [6, 7].

Utilizarea schimbătorilor de ioni la obţinerea protidelor biologic-active folosite în terapeutică poate avea drept scop:

— izolarea protidelor din extracte totale;

— separarea componentelor dintr-un amestec protidic;

— purificarea avansată a protidelor;

— îndepărtarea impurităţilor din extracte sau hidrolizate protidice (ioni contaminanţi, enzime contaminante etc.).

Un factor important de care trebuie să se ţină seama la adsorbţie constă în instabilitatea protidelor biologic-active, care pot suferi modificări structurale sau scindarea părţilor active ale moleculelor. Acest fapt limitează alegerea schimbătorilor cît şi a solvenţilor şi eluanţilor, la *p*H-uri la care se efectuează adsorbţia sau eluţia.

O problemă importantă este reproductibilitatea rezultatelor obţinute în condiţii de lucru identice. În practica folosită s-a constatat că abateri mici de la metodologia stabilită duc la rezultate divergente. De aceea, utilizarea schimbătorilor de ioni la izolarea şi purificarea protidelor biologic-active se face conform unor tehnologii bine stabilite în urma unor ample experimentări de laborator.

Dintre protidele biologic-active utilizate în terapeutică, hormonii protidici, enzimele, antibioticele cu structură polipeptidică şi fracţiunile plasmatice ocupă un loc de frunte, alături de hidrolizatele protidice injectabile.

Frecvent, la prepararea acestor substanţe se folosesc cationiţi şi în special Amberlite IRC — 50, răşină carboxilică poroasă slab acidă sau formele ei modificate (de mai mare fineţe) XE-64 şi XE-97, utilizate mai ales sub formă de sodiu [4, 5]; de asemenea se folosesc Dowex-50, Amberlite IR-120, precum şi derivaţi de celuloză (în special carboximetilceluloză), preparate « Sephadex » şi altele. În ultimii ani se constată extinderea purificării protidelor biologic-active pe preparatele gen « Sephadex » ale căror molecule conţin radicali acizi sau bazici. Ele acţionează şi ca site moleculare şi schimbători de ioni.

În mai mică măsură se utilizează anioniţii: Amberlite IRA-400, Dowex 1 şi 2, dietilaminoetilceluloză etc.

Se mai folosesc şi Amberlite XE-75, Amberlite IR 45, Duolite C-10, Permutit — Decalso, Ecteola — Celuloză, precum şi mulţi alţi schimbători de ioni, printre care unele substanţe anorganice (alumină, alumosilicaţi, celită, silice, fosfat tricalcic etc.) [8].

În tabela 1 se prezintă exemple ale principalilor schimbători de ioni utilizaţi în prepararea acestor substanţe.

În cele ce urmează se prezintă cîteva exemple caracteristice de utilizare a schimbătorilor de ioni în obţinerea unor protide biologic-active. Unele dintre aceste exemple au fost verificate în practică.

La separarea corticotropinei (ACTH) sînt folosiţi frecvent schimbătorii celulozici (oxi- şi carboximetilceluloza), iar pentru purificare—Amberlite IRC 50 şi derivaţii săi. În acest scop extractul acetic hipofizar se agită cu carboximetilceluloză în proporţie de 0,25% (g/v) un anumit timp. Hormonul adsorbit

Tabela 1

PRINCIPALII SCHIMBĂTORI DE IONI UTILIZAŢI ÎN OBŢINEREA PROTIDELOR BIOLOGIC-ACTIVE FOLOSITE ÎN TERAPEUTICĂ

	Denumirea	Tipul	Structura	Capacitatea de schimb,		Domeniul de *p*H	Domeniul de utilizare	
				mval/g	mval/cm³		substanţa activă	operaţia efectuată
Cationiţi puternic acizi	Amberlite IR	120	Copolimer al acidului acrilic cu divinilbenzen	5,5	2	1—14	Bacitracina	Purificare
							Triptofanul	Separare
	Dowex	50	Polistiren sulfonat	5	1,7	0—14	Relaxina	Separare
							Factorul de relaxare uterină. Parathormonul. Hidrolizate protidice	Purificare
								Purificare
								Purificare
								Purificare
							Bacitracina	Separare
Cationiţi slab acizi	Amberlite IRC	50	Polimer acrilic				Corticotropina	Purificare
							Somatotropina	Purificare
							Hormonul stimulator al celulelor interstiţiale	Purificare
	Amberlite XE	64	Cu grupări carboxilice	10	3,5	0—14	Choriogonadotropinele	Purificare
	Amberlite XE	97					Oxitocina	Purificare
							Vasopresina	Purificare
							α-Chimotripsina	Purificare
							Hilauronidaza	Purificare
							Citocromul C	Purificare
							Urokinaza	Purificare
							Trombina	Purificare
	SBS	1	Copolimer sulfonat	3			Polimicsina	Purificare
	Permutit	Tip Follin	Alumosilicat natural	0,6		0—6	Oxitocina	Separare
							Vasopresina	Separare
	Permutit	De-calso	Alumosilicat artificial				Streptokinaza	Depirogenare
	KFU	—	Policondensat al acidului fenilacetic cu formol	6,7			Tripsină	Purificare
	KV	1	Polimer al acidului acrilic cu divinilbenzen	10		5—14	Polimixine	Separare
	KV	2					Viomicina	Separare
	Carboximetilceluloză		Oxiceluloză oxidată conţinînd grupări carboxilice	0,6		0—6	Corticotropina	Separare
								Purificare
							Tireotropina	Purificare
							Somatotropina	Purificare
							Insulina	Purificare
	Oxiceluloză						Penicilinază	Purificare
	Sephadex G 25		Dextran reticulat prin legături glucozidice conţinînd radicali acizi				Choriogonadotropina	Purificare
							Somatotropina	Purificare
	Sephadex G 100						Plasmină	Purificare
Anioniţi puternic bazici	Amberlite IRA	400	Polistiren cu grupări de amoniu cuaternar	2,1	1	0—14	Relaxină	Purificare
							Acid adenozintrifosforic	Izolare
								Separare
								Purificare
	Dowex	1	Copolimer cu grupări de trimetilbenzilamoniu	3,5	1,3	0—12	Acid adenozintrifosforic	Separare
							Coenzima A	Separare
							Hidrolizate protidice	Demineralizare
	Dowex	2	Copolimer cu grupări de dimetiletanolbenzilamoniu	3,5	1,3	0—12	Acid adenozintrifosforic	Izolare
								Separare
	AV	17	Copolimer cu grupări de trimetilamoniu	4,3		0—12	Acid adenozintrifosforic	Izolare
								Separare

	Denumirea	Tipul	Structura	Capacitatea de schimb,		Domeniul de *p*H	Domeniul de utilizare	
				mval/g	mval/cm³		substanța activă	operația efectuată
Anioniți slab bazici	Amberlite IR	45	Copolimer poliaminic	5	2	0—9	Bacitracina	Purificare
	Amberlite IR	48	Policondensat cu grupări de amoniu primar și secundar	10	3	0—7	Hidrolizate protidice	Demineralizare
	Dietilamino-D.E. etilceluloză		Grupări de dietilamoniu legate de molecula celulozei	1			Tireotropina	Purificare
							Hormonul stimulator al foliculilor	Purificare
							Hormonul luteinizant	Purificare
							Choriogonatropină	Purificare
							Tripsină	Purificare
							Carboxipeptidază	Purificare
							Streptokinaza	Purificare
							Catalaza	Purificare
							Plasminogenul	Purificare

este eluat cu acid clorhidric 0,1 n și precipitat cu acetonă sub forma unui concentrat de corticotropină (20—30 U.I./mg). Pentru purificare avansată [10], concentratul se dizolvă în soluție-tampon Na_2CO_3 — $NaHCO_3$ 0,1 n (la *p*H = 8,5) și se trece pe o coloană de Amberlite IRC-50 (XE-97). Prin eluție la *p*H 9—11 și precipitare se obține un preparat omogen de corticotropină pură cu activitate de circa 150 U.I./mg. Corticotropina se poate separa direct [11] dintr-un extract hipofizar total prin adsorbție pe Amberlite IRC-50 (sau XE-64) și eluție cu tampon fosfat 0,2 m la *p*H 6,6.

Aceiași schimbători de ioni sînt folosiți și la purificarea hormonului tireotrop, dar în timp ce prin utilizarea Amberlitului IRC-50 randamentele sînt de numai 50%, pe carboximetilceluloză se obțin randamente apropiate de 100% [4]. Tireotropina poate fi purificată și pe anionitul dietilaminoetilceluloză; la fel hormonul stimulator al foliculilor (FSH) și hormonul luteinizant (LH). Pe Amberlite IRC-50 (XE-97) s-au purificat de asemenea hormonul celulelor interstițiale (ISCH) și somatotropina. Purificarea somatotropinei s-a efectuat și pe gel de Sephadex G-25, urmată de trecerea pe carboximetilceluloză [12].

Pentru purificarea hormonilor choriogonadotropi sînt utilizați Amberlite IRC-50, dietilaminoetilceluloza și Sephadex [13]. De exemplu un preparat brut de hormon choriogonadotrop dizolvat în tampon acetat de amoniu 0,2 m la *p*H 5 este adsorbit pe coloană de Amberlite IRC-50 și eluat cu tampon acetat de amoniu, 0,4 m la *p*H 8, obținîndu-se o fracțiune cu activitate de circa 5 ori mai mare față de preparatul inițial. Aceasta se adsoarbe pe coloană de dietilaminoetilceluloză la *p*H 7,3 și se eluează cu o soluție de clorură de sodiu 0,1 n, cînd se obține o fracțiune cu activitate de circa 16 ori mai mare față de preparatul inițial. S-a patentat și o metodă de depirogenare a hormonului choriogonadotrop cu ajutorul dietilaminoetilcelulozei [14].

Hormonii retrohipofizari, oxitocina și vasopresina, se separă pe Amberlite IRC-50 și Permutit tip Follin. Din cercetările care s-au efectuat [15] a reieșit că activarea permutitului și îndepărtarea proteinelor constituie faze foarte importante în procesul de industrializare a acestor produse. Oxitocina se află în efluent, iar vasopresina adsorbită pe permutit este eluată cu soluție de clorură de sodiu 10%.

La purificarea insulinei se folosesc oxi- și carboximetilceluloze. Este interesant de menționat faptul că în scopul purificării insulinei s-a preparat un cationit prin copolimerizarea stirenului cu divinilbenzen pe suport de celit și sulfonarea produsului obținut [16].

Hormonii protidici ovarieni, relaxina și factorul de relaxare uterină, se separă prin adsorbție pe Dowex-50 din tampon formiat la *p*H 3,1 și eluția selectivă tot cu același tampon, crescînd *p*H-ul pînă la 7,8 [17]. Purificarea acestor hormoni se efectuează și pe carboximetil- și dietilaminoetilceluloză [18].

Schimbătorii de ioni sînt folosiți și la purificarea extractelor hepatice. Trecerea succesivă a extractelor pe un cationit și un anionit duce la îndepărtarea sărurilor și a aminelor toxice, fără reținerea substanțelor active.

De asemenea, schimbătorii de ioni sînt folosiți și la prepararea enzimelor, mai ales a celor care se administrează pe cale parenterală.

Astfel, activitatea tripsinei crește de 55 de ori prin trecere pe forma Na^+ a rășinii KFU [19]. Prin adsorbție pe dietilaminoetilceluloză se obține tripsină foarte activă, liberă de proteine inerte și chimotripsină [20]. De asemenea, tripsininhibitorul este purificat prin trecerea succesivă pe Amberlite IR-120 și Amberlite IRA-400. Carboxipeptidaza se purifică prin trecerea pe o coloană de dietilaminoetilceluloză, apoi pe o coloană cu dietilaminoetilceluloză și Sephadex [21].

Hialuronidaza a putut fi concentrată de 20 de ori prin adsorbție pe Amberlite IRC-50 la *p*H 6,6 și eluție la *p*H 7,7 [22]. Tot pe Amberlite IRC-50 tamponat cu amoniac — acetat de amoniu 0,1 m la *p*H 9 s-a realizat purificarea Citocromului C [8].

Prin adsorbția catalazei pe dietilaminoetilceluloză sau dimetilaminoetilceluloză și eluare cu soluție de clorură de sodiu, se obține un preparat insolubil, capabil să degaje oxigen molecular [23].

Schimbătorii de ioni sînt folosiţi la separarea şi purificarea plasminokinazelor — streptokinaza şi urokinaza. Astfel, soluţia de stroptokinază brută, tamponată la *p*H cuprins între 5,7 şi 7,7, este adsorbită pe o coloană de dietilaminoetilceluloză şi eluată în acelaşi domeniu de *p*H la o putere ionică mai ridicată [24]. Reţinerea substanţelor pirogene conţinute în preparatul streptokinază se realizează prin agitarea soluţiei acesteia cu Permutit Decalso, forma sodică [25]. Urokinaza brută se dizolvă în tampon fosfat la *p*H 6,2, se adsoarbe pe o coloană de Amberlite IRC-50 (XE-64), apoi se eluează cu soluţie de clorură de sodiu 0,5 n. După liofilizarea eluatului se obţine un produs de 25 de ori mai activ decît produsul brut [26, 27].

Penicilinaza se purifică cu ajutorul oxicelulozei prin agitarea soluţiei de penicilinază cu 0,1% oxiceluloză la *p*H 2,5—2,6 şi eluare cu soluţie diluată de hidroxid de sodiu la *p*H 7,8—8, obţinîndu-se un produs de peste 50 de ori mai activ, cu randamente de peste 90% [28].

Coenzima A se separă de fosfocoenzima A prin adsorbţie, pe Dowex-1. Acidul adenosintrifosforic, parte componentă a coenzimelor unui mare număr de sisteme enzimatice, datorită caracterului său polar foarte accentuat, este reţinut uşor pe anioniţi, iar prin eluţie selectivă este separat de omologii săi inferiori. Absorbţia se face fie direct din extractul muscular, folosind anioniţii Dowex-1, Dowex-2, Amberlite, R-400 sau răşina AV-17, toate sub forma Cl, fie după o prealabilă purificare.

Printre protidele utilizate în terapeutică, la a căror obţinere se folosesc schimbătorii de ioni, sînt şi antibioticele cu structură polipeptidică. Astfel, bacitracina se purifică prin trecerea soluţiei pe Amberlite IR-120, apoi pe Amberlite IR-4 B sau IR-45 sau pe o coloană conţinînd Amberlite MB-4, care constă dintr-un amestec în părţi egale de Amberlite IR-120 şi IR-45 [29].

Tot în scopul purificării bacitracinei s-a preparat o răşină specială (copolimer al stirenului cu divinilbenzen) pe care se adsoarbe antibioticul din soluţie slab acidă, iar apoi se eluează cu soluţie slab alcalină la *p*H 7,5—8,5, randamentul fiind de 90% [30].

Bacitracina, alături de tirotricină, se separă de kanamicină prin adsorbţie pe Dowex-50 WX-8, de pe care se eluează cu tampon fosfat la *p*H 8. Din soluţia de tirotricină în metanol 80% se separă gramicidina, care, după trecere pe un anionit în forma — OH, se regăseşte integral în efluent [31].

Răşinile carboxilice KV-1 şi KV-2 în forma Na se folosesc pentru separarea directă a polimixinelor şi a viomicinei (florimicinei) din mediile de cultură filtrate, datorită caracterului lor puternic bazic [32, 33]. Antibioticele reţinute în mediu neutru sînt eluate cu soluţii de acid clorhidric sau sulfuric 0,5 n, după care se pot demineraliza prin trecere pe un schimbător adecvat. Randamentele au fost mult îmbunătăţite efectuînd demineralizarea soluţiei de polimixine, cu ajutorul cationiţilor sulfonaţi SBS-1 sau KU-2-20 şi neutralizarea cu anionit EDE-10 [34].

Dintre fracţiunile plasmatice, trombina este adsorbită pe Amberlite IRC-50 în tampon fosfat 0,05 m la *p*H 7 şi eluată cu tampon fosfat 0,3 m la *p*H 8, obţinîndu-se un produs foarte pur [35]. O altă fracţiune plasmatică, γ-globulina, este purificată prin adsorbţie pe Dowex-1-X_1 sau Amberlite XE-75, eluţia efectuîndu-se cu soluţie de clorură de sodiu 0,15 m.

Prin adsorbţia fracţiunii euglobulinice din plasmă, în soluţie-tampon acetat de amoniu 0,02 m la *p*H 9 pe dietilaminoetilceluloză şi eluţie cu acelaşi tampon la care se adaugă *L*-lizină 0,1 m, se obţine un plasminogen cu activitate mai mare de aproximativ 20 de ori faţă de cea iniţială [36, 37]. Plasmina activată se purifică prin cromatografie pe dietilaminoetilceluloză şi Sephadex G-100 [38].

La fabricarea hidrolizatelor protidice injectabile, schimbătorii de ioni se folosesc atît pentru hidroliza materialului protidic cît şi pentru purificarea hidrolizatului.

Suspensia apoasă de protide (fibrină, cazeină şi globule roşii) este hidrolizată 72 de ore la *p*H 3,4 în prezenţă de cationit. Produsele de hidroliză sînt fixate de grupările active ale schimbătorilor de ioni, şi astfel se evită procese secundare de decarboxilare sau dezaminare, după care sînt eluate cu soluţie amoniacală 0,06 n.

Purificarea hidrolizatelor se realizează prin reţinerea componenţilor activi şi eluţie selectivă sau mai bine prin îndepărtarea prin adsorbţie a componenţilor inactivi şi în primul rînd a ionilor minerali. Demineralizarea se execută prin trecerea soluţiei pe cationit şi pe anionit (Dowex-50-X-2 şi Dowex-1 sau Amberlite IR-4 B), în condiţii stabilite care să excludă eventuala reţinere a aminoacizilor şi polipeptidelor [3].

Separarea unor aminoacizi din hidrolizate se face de obicei în scopuri analitice. Prezintă însă interes fabricarea industrială a acidului glutamic din melasă, care conţine pînă la 5% acid glutamic şi pirolidoncarbonic [39]. Melasa se trece pe o coloană care conţine în partea superioară un cationit (demineralizarea), iar în partea inferioară un anionit (reţinerea celor doi acizi). Anionitul este apoi separat de cationit şi spălat cu o soluţie alcalină care eluează acizii. Acidul pirolidoncarbonic este transformat în acid glutamic prin hidroliză.

Prezintă interes adsorbţia *L*-triptofanului şi a altor aminoacizi [*L*-fenilalanină; *L*-izoleucină; *L*-leucină; *L*-treonină şi *L*-valină], din diferite medii de cultură fermentate care conţin substanţe cu rol de precursori. Prin trecerea filtratului la *p*H 2 pe Amberlite IR-120 forma NH_4 se adsoarbe *L*-triptofanul care apoi este eluat cu soluţie amoniacală 3,5% (g/v). Aceeaşi separare se realizează prin trecerea mediului de fermentaţie filtrat la *p*H 5 pe Permutit DR şi eluţie cu soluţie amoniacală 2% [40].

Exemplele pentru utilizarea schimbătorilor de ioni în obţinerea protidelor biologic-active cu utilizare în terapeutică sînt departe de a fi epuizate. Literatura de specialitate menţionează, de asemenea, metode analitice de dozare, precum şi diverse procedee pentru studierea omogenităţii şi structurii unor substanţe protidice [41, 42].

Utilizarea schimbătorilor de ioni în obţinerea acestor substanţe este avantajoasă şi se extinde con-

tinuu. Avantajele pe care le conferă față de alte metode constau în faptul că se evită operații laborioase (manipularea unor volume mari de solvenți organici, concentrări în vid, fracționări la temperaturi joase etc.), obținîndu-se, în schimb produse de puritate avansată.

Bibliografie

1. Bersin, W. În: Arzneimittel – Forsch. nr. 2, 1958, p. 61.
2. Ionescu, T. Schimbători de ioni, București, Ed. tehnică, 1964, p. 106–111.
3. Lederer, E. Chromatographie en chimie organique et biologique, Masson et C-ie, II, Paris, 1960, p. 316–317.
4. Lederer, E. Chromatographie en chimie organique et biologique, Masson et C-ie, II, Paris, 1960, p. 435–457.
5. Webb, F. C. Biochemical Engineering, Van Nostrand Co Ltd. Londra, 1964, p. 550, 569.
6. Sober, H. A. și Peterson, E. A. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 1 711.
7. Peterson, E. A. și Sober, H. A. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 751.
8. Calmon, C. și Kressman, T. R. E. Ion exchangers in organic and biochemistry, Intersc. Publishers, New York, 1957, p. 327–335.
9. Calmon, C. și Kressman, T. R. E. Ion exchangers in organic and biochemistry, Intersc. Publishers, New York, 1957, p. 381.
10. White, W. F. și Fierce, W. L. În: J. Am. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 245.
11. Dixon, H. B. F., Moore, S., Stack-Duwe, M. P. și Young, F. G. În: Nature, **168**, 1951, p. 1 044.
12. Dhariwal, A.P.S., Koulich, L., Katz, S. H. și Mc Cann, S. M. În: Endocr., **77**, 5, 1965, p. 932.
13. Courrier, R. În: Acta endocr. **45**, supl. 90, 1964, p. 29.
14. *** Brevet francez 1282, 759/1961.
15. Șișman, T. și Enache, G. În: Rev. Chim., **16**, nr. 10, 1965, p. 519.
16. Boardman, N. K. În: Biochim. Biophys. Acta, **18**, 1955, p. 290.
17. Frieden, E. H., Noall, M. și Alonso de Florida, F. În: Biol. Chem., **222**, nr. 2, 1956, p. 611.
18. Paul, K. G. și Wigvist, N. În: Acta endocr., 35, 1960, p. 435.
19. Monoilov, I. E., Svedova, U. N. și Ridova, I. L. În: Biochimia, **27**, 1962, p. 698.
20. Marouse, V., Rovery, M. și Desnuelle, P. În: Biochim. Biophys. Acta, **56**, 1962, p. 202; CA, **56**, 1962, 13 217.
21. Erdos, E. G., Sloane, E. M. și Wohler, I. M. În: Biochem. Pharmacol., **13**, nr. 6, 1964, p. 893.
22. Rasmussen, P. S. În: Biochim. Biophys. Acta, **14**, 1954, p. 567.
23. Metz, M. A. și Yanari, S. Pat. SUA 3126324, 1964; CA **61**, 1964, 1 718.
24. Egan, R. și Singher, H. O. Pat. australian 249553, 1964.
25. Singher, H. O. și Zuckerman, L. Pat. SUA 3016337, 1959; CA, **56**, 1962, p. 11 721.
26. Kjelgaard, N. O. și Ploug, J. Pat. britanic 802326, 1958; CA, **53**, 1959, p. 8 549.
27. Singher, H. O. și Zuckerman, L. Pat. SUA 2989400, 1961; CA, **55**, 1961, p. 26 379.
28. Birner, J. Pat. australian 247933, 1963; C, **136**, nr. 1 792, 1965. p. 15 337.
29. Eliott, A. R., Chornock, F. W. și Zinn, E. Pat. R.F.G, 1079278, 1960; CA, **56**, 1962, p. 10 714.
30. Friedman, J. I. și Martin, E. G. Pat. R.F.G. 1116347, 1962; CA, **56**, 1962, p. 14 407.
31. Moses, W. Pat. SUA 2992162, 1961.
32. Sedova, A. I. În: Antibiotiki **8**, nr. 10, 1963, p. 915.
33. Mamiofe, S. M. și colab. În: Antibiotiki, **8**, nr. 10, 1963, p. 895.
34. Dinulov, F. M. și colab. Pat. URSS 141992, 1964; CA, **62**, 1964, p. 7 074.
35. Putnam, F. W. The plasma proteins, Acad. Press, New York – Londra, 1960, p. 105–142.
36. Baciu, I., Grossu, L., Brief, G. și Popa, L. În: Studii și cercetări med; Acad. R.P.R., Filiala Cluj **14**, nr. 2, 1963, p. 413.
37. Wallen, P. și Bergstrom, K. În: Acta Chem. Scand., **14**, nr. 1, 1960, p. 217.
38. Robbins, K. C., Summaria, L. S., Elwin, D. H. și Barlow, G. H. În: J. Biol. Chem., **240**, nr. 1, 1965, p. 541.
39. Osborn, G. H. Synthetic Ion – Exchangers (trad. din l. rusă), Moscova Ed. Mir, 1964, p. 207–208.
40. Takesue, S., Yokouki, T. și Wada, H. Pat. SUA 3133868, 1964; CA, **61**, 1964, p. 2 442.
41. Spinelli, F. În: CA, **48**, 1954 p. 3 632. Ann. Chim. **43**, 1953, p. 431.
42. Leventis, M. Schimbători de ioni și utilizarea în industria farmaceutică. În: Noutăți în petrol și chimie, Seria I M-56, CDIPC, București, 1963, p. 1–29.

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

La Uzina chimică din Turda se construiește prima instalație de fabricare a clorurii de var, concepută, proiectată și executată în întregime de specialiști români. Instalația se caracterizează printr-o serie de noutăți tehnice, ca mecanizarea completă a operației de hidratare a varului, dublarea capacității de maturare, introducerea unor elemente de clorurare cu acționare individuală și a unor mecanisme speciale de absorbție a clorului rezidual. Clorul rezidual recuperat va fi utilizat la producerea hipocloritului.
Prima instalație românească de fabricare a clorurii de var, care va da o producție de o calitate mai bună decît aceea obținută cu instalații similare străine, va intra în exploatare în cursul acestui an.

★

Uzina chimică «Azur» — Timișoara a început să livreze lacuri mate pentru industria de mobilă. Tot aici se experimentează obținerea produselor de avivare pentru fire și fibre textile și pielărie.
Tot în sectorul de lacuri și vopsele se pregătește obținerea lacului tixotropic folosit în industria de mobilă la obținerea luciului pentru canturi, a lacurilor carbamidice cu cataliză acidă, a grundurilor și emailurilor alchidice vinilate pentru binale, a lacurilor alchidovinilate pentru platforme de camion. De asemenea se află în studiu asimilarea emulsiilor siliconice utilizate la impregnarea țesăturilor pentru o mai bună hidrofobizare.

★

La Uzinele de produse sodice din Ocna Mureș a intrat în funcțiune noua fabrică de bicarbonat de sodiu alimentar și tehnic. Produsele obținute aici sînt la nivelul cerințelor pentru export. Față de vechea fabrică, unde se produceau numai 6 000 t pe an, noua fabrică are o capacitate anuală de 15 000 t bicarbonat de sodiu. Instalațiile acestei fabrici au fost proiectate de ingineri și tehnicieni din uzină.
Acțiunea de extindere a acestei unități continuă cu lucrări de mare amploare. Se află în construcție două noi cuptoare de var, mai multe turnuri de răcire a apei și alte obiective care vor spori capacitatea de producție a uzinelor de la Ocna Mureș cu peste 50 000 t produse sodice anual.

★

Anul trecut, cercetătorii uzinei «Transilvania» — Oradea au făcut studii interesante privind fabricarea oxidului roșu (oxid de fier) din nămolul (șlamul) de la fabricarea aluminei în uzina respectivă din acest oraș.
Ca urmare, aici a fost pusă în funcțiune o instalație semiindustrială care va produce anul acesta 200 t oxid roșu și a cărei tehnologie va sta la baza dezvoltării unei secții cu o capacitate de 300 t.
Oxidul roșu este utilizat în vopsele de ulei, clei, la zugrăveli, în rășini sintetice. Are și proprietăți anticorosive.
Tot în cadrul dezvoltării uzinei se pregătește fabricarea în cantități sporite a unor pigmenți pentru industria de lacuri și vopsele, cum sînt: galben de fier, verde de crom, albastru de Paris, tetraoxicromat de zinc, silicromat bazic de plumb.

A. Zuda şi I. Jitea

DOZAREA OXIDULUI DE ALUMINIU DIN PULBEREA DE ALUMINIU

Aluminiul este un metal care reacţionează uşor cu oxigenul la temperatura obişnuită, acoperindu-se cu o peliculă foarte subţire de oxid de aluminiu. Această peliculă de oxid de aluminiu formată nu permite oxidarea mai departe a aluminiului, deoarece volumul molecular al oxidului de aluminiu este mai mare decît volumul atomic al aluminiului, iar oxidarea ulterioară a aluminiului este determinată de procesele de difuziune a oxigenului prin peliculă [1].

Materialele uşoare din pulberea de aluminiu oxidată sau în amestec cu alumină sînt rezistente la temperaturi ridicate. Aceste materiale sînt cunoscute sub denumirea de SAP (Sintered Aluminium Powder) şi prezintă un mare interes în metalurgia pulberilor, proprietăţile lor conferindu-le o largă întrebuinţare în cele mai variate domenii ale tehnicii moderne.

În tehnologia acestor materiale este deosebit de importantă cunoaşterea cît mai exactă a cantităţii de oxid de aluminiu.

În literatura de specialitate există numeroase metode pentru dozarea oxidului de aluminiu din aluminiu metalic, bazate pe dizolvarea selectivă a metalului şi pe dozarea oxidului de aluminiu nedizolvat, ca, de exemplu: atacarea aluminiului cu soluţie de hidroxid de sodiu [2,8], cu soluţie apoasă de acid clorhidric [3], cu acid clorhidric gazos [4], cu clor gazos la temperatură ridicată [5, 8], cu soluţie apoasă de brom [6], cu soluţie de brom în metanol [7], cu brom gazos şi cu diferite soluţii de iod şi brom [8], dizolvarea cu clorură cuprică şi clorură de potasiu sau clorură de amoniu [9], cu clorură cuproamoniacală [10], cu clorură de bismut [11], cu azotat de mercur [12], cu amestec de acizi citric şi tartric şi clorură mercurică [13], prin hidroclorurare cu un curent de acid clorhidric: hidrogen (50: 5) [14].

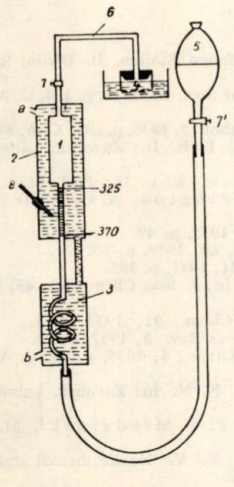


Fig. 1. Aparat pentru determinarea volumului de hidrogen: *1* — eudiometrul pentru măsurarea volumului de hidrogen rezultat din reacţie, cu capacitatea de 370 cm³, etalonat la temperatura de 25°C; *2* — mantaua de termostatare; *3* — refrigerentul; *4* — vasul de imersie cu fundul din material poros în care se introduce proba; *5* — vasul de nivel; *6* — capilara de legătură; *7*, *7'* — robinete; *8* — termometrul.

Toate aceste metode se referă la dozarea oxidului de aluminiu, care este prezent în mod normal în toate tipurile de aluminiu metalic, respectiv a oxidului de aluminiu format în timpul procesului de fabricare a aluminiului metalic (la temperaturi ridicate). Acest oxid este stabil, insolubil în acizi sau în alţi reactivi. În schimb, oxizii de aluminiu care se formează la temperatura obişnuită au o altă comportare faţă de reactivi; astfel, se dizolvă în acizi, în alcalii şi în unele săruri.

Ca atare, metodele enumerate nu pot fi aplicate la determinarea oxidului de aluminiu total din pulberea de aluminiu, din cauza dizolvării parţiale a oxidului. Aceasta este cu atît mai important cu cît procentul de oxid de aluminiu format la temperaturi scăzute este mare în cazul materialelor sinterizate de tip SAP.

Pentru dozarea cantităţii de oxid de aluminiu format se prezintă o nouă metodă.

Principiul metodei constă în dizolvarea pulberii de aluminiu în soluţie de hidroxid de sodiu şi măsurarea hidrogenului rezultat din reacţia:

$$2\ Al + 6\ NaOH = 2\ Na_3AlO_3 + 3\ H_2$$

determinîndu-se astfel cantitatea de aluminiu metalic care se găseşte în pulbere.

Aparatul pentru determinarea volumului de hidrogen este dat în figura 1.

Modul de lucru

Înainte de începerea determinării, aparatul se termostatează la 25°C. Pentru aceasta mantaua *2* se leagă de ultratermostat prin deschiderile *a* şi *b*. Cînd se atinge temperatura constantă de 25°C se deschid robinetele *7* şi *7'* şi se ridică vasul de nivel *5* pentru a introduce încet apa distilată în eudiometrul *1*, pentru a atinge temperatura de 25°C. Se aduce la semn şi apoi se închid robinetele *7* şi *7'*.

În funcţie de cantitatea de oxid de aluminiu care se găseşte în probă, în vasul de imersie *4* se introduc aproximativ 0,25 g de pulbere. Se fixează vasul de imersie *4* de capilara *6* şi se introduce într-un vas cu soluţia de hidroxid de sodiu 1% (cu cît pulberea este mai fină cu atît trebuie să se folosească soluţii de hidroxid de sodiu mai diluate, iar vasul de imersie să aibă partea inferioară dintr-un material cu porii cît mai mici). Se deschid robinetele *7* şi *7'*, iar vasul de nivel *5* se coboară pentru a aspira soluţia de hidroxid de sodiu.

După terminarea reacţiei se aduce vasul de nivel *5* în dreptul nivelului apei din eudiometru, se închide robinetul *7* şi se citeşte volumul dislocuit, care este tocmai volumul de hidrogen obţinut din reacţia aluminiului metalic cu soluţia de hidroxid de sodiu.

Tabela 1

Proba			Al, %	Eroare absolută, %	Eroare medie pătratică, %	Impurități, %	Al_2O_3, %
1	Determinări	1	90,45	—0,22		1,6	7,95
		2	90,96	+0,29		1,6	7,44
		3	90,60	—0,07		1,6	7,80
		4	90,70	+0,03		1,6	7,70
		5	90,64	—0,03		1,6	7,76
		media	90,67		±0,16		7,73
2	Determinări	1	87,61	—0,31		1,6	10,79
		2	88,38	+0,56		1,6	10,02
		3	87,77	—0,15		1,6	10,63
		4	88,10	+0,18		1,6	10,40
		5	87,74	—0,18		1,6	10,66
		media	87,92		±0,32		10,48
3	Determinări	1	86,69	+0,47		1,3	12,01
		2	86,37	+0,15		1,3	12,33
		3	86,23	+0,01		1,3	12,47
		4	85,74	—0,48		1,3	12,96
		5	86,07	—0,15		1,3	12,63
		media	86,22		±0,31		12,48

Volumul hidrogenului V_0 în condiții normale (760 mm Hg și 0°C) se calculează din relația:

$$V_0 = V \frac{H - f}{P_0(1 + \alpha t)}$$

unde:

V este volumul hidrogenului degajat din reacție, cm^3;

H — presiunea atmosferică, mm Hg;

f — presiunea vaporilor de apă (la 25°C este de 23,8 mm Hg);

$P_0 = 760$ mm Hg;

$$\alpha = \frac{1}{273{,}16};$$

t — temperatura de lucru, °C.

În cazul cînd pulberea de aluminiu conține siliciu și zinc (care reacționează cu hidroxidul de sodiu degajînd hidrogen), este necesar să se determine cantitatea acestora (cu ajutorul metodelor existente în literatura de specialitate).

Acest volum de hidrogen se scade din volumul total de hidrogen obținut V_0.

Întrucît 1 g Al pune în libertate 1 246,02 cm^3 hidrogen, cantitatea procentuală de aluminiu dintr-o probă cu greutatea a este următoarea:

$$\% \text{ Al} = \frac{V_0}{1\ 246{,}02.\ a} \cdot 100$$

Conținutul de oxid de aluminiu din probă este:

$$\% Al_2O_3 = 100 - (\% \text{ Al} + \% \text{ impurități})$$

Rezultatele experimentale sînt date în tabela 1.

Probele 1 și 2 sînt din același sort de aluminiu însă de diferite granulații; granulele probei 1 sînt mai mari.

Dimensiunea granulelor scade de la proba 1 la proba 3.

Din tabela 1 se observă că cu cît pulberea este mai fină, cantitatea de oxid de aluminiu este mai mare. În tabelă sînt trecute și impuritățile determinate după metodele existente în literatura de specialitate.

Din totalul experiențelor efectuate reiese că rezultatele sînt reproductibile în limitele erorilor arătate.

Bibliografie

1. Hauffe, K. Reactionen in und an festen Stoffen, II, Berlin, Springer Verlag, 1955.
2. Rhodin, J. G. A. În: Trans. Faraday Soc., **14**, 1919, p. 134, C. A. 13, 1801.
3. Kleaciko, Yu. A. În: Zavodsk. Labor., 5, 1936, p. 894, C. A. 8 434³, Kleaciko, Yu. A. și Gurevici, E. E. În: Zavodsk. Labor, 6, 1937, p. 1 187; C. A., 32, 1 210.
4. Preston, G. D. și Bircumshaw, L. L. În: Phil. Mag., 22, 1936, p. 654 Brook, G. B. și Waddington, A. G. jr. În: Inst. Met., **61**, 1937, p. 309.
5. Hahn, Fr. Z. În: Anal. Chem., **90**, 1932, p. 49.
6. Daunehl, W. În: Stahl und Eisen, **69**, 1949, p. 95.
7. Werner, O. Z. În: Anal. Chem., **121**, 1941, p. 385.
8. Withey, W. A. și Millar, H. E. În: J. Soc. Chem. Ind., 45, 1926, p. 170.
9. Ehrenberg, W. Z. În: Anal. Chem., **91**, 1933, p. 1.
10. Strauss, K. Alumin. Non-ferrous Rev., 3, 1937, p. 29.
11. Kleaciko, Yu. A. În: Zavodsk. Labor., 4, 1935, p. 48, C. A. 29: 5380⁸.
12. Ohotin, V. P. și Zubarkova, N. N. În: Zavodsk. Labor., 2, nr. 6, 1933, p. 18; C. A. 29, 783.
13. Kapitanczyk, K, Kurzawa, Z. și Miedzinski, M. În: Roczniki Chem., 30, 1956, p. 607.
14. Feodorov, A. A. și Linkova, F. V. Noviie metodî ispîtanii metallov, Metalurgizdat, 1962, p. 172.

Institutul de fizică atomică. Laboratorul materiale pentru tehnica nucleară

P. Tomi și Ecaterina Iuonaș*

Separarea prin cromatografie de repartiție a produselor de reacție de la oxidarea catalitică a etilenei

Studiul activității catalizatorilor de oxidare a etilenei a impus găsirea unor metode de analiză a produselor ce rezultă din această reacție: etilena, bioxidul de carbon, oxidul de etilenă, aerul și vaporii de apă. Deși numărul de componenți ai amestecului este redus, problema separării lor pe cale cromatografică este dificilă datorită, pe de o parte, prezenței vaporilor de apă și, pe de altă parte, a oxidului de etilenă, component ce eluează tîrziu de pe o coloană față de ceilalți compuși. Literatura de specialitate oferă mai multe metode de analiză a acestor produse, dintre care se vor aminti cîteva.

N. A. Kolcina [1] face un studiu comparativ al metodelor de analiză a oxidului de etilenă pe cale chimică, spectrografică, polarografică, cromatografică etc. Pentru amestecul de etilenă, bioxid de carbon și oxid de etilenă în aer, metoda cromatografică este cea mai indicată.

Astfel, C. H. Amberg, E. Echigoya, D. Kulawic [2] au folosit metoda cromatografică pentru analiza produselor de oxidare catalitică a etilenei în prezența vaporilor de apă și a unui mare exces de aer pentru concentrații mai mici de 0,2% în volum ale componenților individuali. Aparatul, de construcție specială (Snyder și Simmons), este prevăzut cu două coloane cromatografice așezate alternativ în serie și în paralel, care duc la o singură celulă de termoconductibilitate. Una dintre coloane a fost umplută cu *n*-octadecan pe celit-545, iar a doua cu silicagel Davison, ca gaz purtător folosindu-se heliu. Apa nu a putut fi determinată cantitativ, maximul de eluție fiind asimetric și nereproductibil. S-a făcut etalonarea printr-un procedeu original pentru concentrații mici de bioxid de carbon, etilenă și oxid de etilenă.

Pe lîngă aparatura de construcție specială folosită, metoda mai necesită o reglare foarte fină a debitelor prin cele două coloane, pentru a nu interfera maximele și a nu produce modificarea liniei de zero la trecerea de la fluxul în serie la fluxul în paralel.

Alți autori, ca W. H. Flank și H. C. Beachell [3] au îmbunătățit metoda de analiză a amestecului produselor de oxidare a etilenei care folosea înainte ca fază staționară diglicerileterul, durata analizei fiind mare. Acetonilacetona 25% pe chromosorb s-a dovedit a fi o fază staționară mai selectivă, putîndu-se separa amestecul cu ajutorul a două coloane — una de 1 m pe care s-au separat aer, etilenă și bioxid de carbon într-un singur maxim (0,8 min) și oxidul de etilenă (8 min), iar a doua coloană de 11 m cu aceeași fază staționară separînd toți componenții, durata analizei fiind mai mare de o oră.

În această lucrare s-au studiat căile de găsire a unei metode de analiză cromatografică care să rezolve complet amestecul pe o singură coloană, cu aparatura cromatografică de care se dispune într-un timp de analiză mai scurt.

Partea experimentală

În încercările efectuate s-a folosit un aparat de tip Willy Giede cu pipetă de 1 ml pentru introducerea probelor gazoase, celulă de termoconductibilitate, ca sursă de curent — un acumulator de 6 V, un potențiometru electronic înregistrator de 1,9 V întreaga scală, un stabilizator de curent și un ventil cu patru căi pentru inversarea sensului de curgere a gazului purtător prin coloană.

Au fost încercate două faze staționare polare. Astfel, o coloană umplută cu 20% benzilcianat pe celit B.D.H.545 granulație 0,1—0,2 mm, lungimea 5 m, separă aerul, etilena și oxidul de etilenă în timp de 24 min. Bioxidul de carbon eluează în coada vîrfului etilenei, fiind necesară determinarea lui pe altă cale. Faza staționară care a dat cele mai bune rezultate a fost dimetilsulfolanul impregnat, în concentrație de 20% în greutate, pe cărămidă refractară C_{22} (Carlo Erba) de granulație 0,2—0,3 mm. S-a folosit o coloană de cupru cu diametrul interior de 4 mm, lungă de 6 m, în formă de spirală, lucrîndu-se la temperatura camerei. Ca gaz purtător s-a utilizat hidrogenul cu un debit la ieșirea din coloană de 75 ml/min., presiunea la intrarea în coloană fiind de 0,4 atm. Curentul la celulă a fost de 250 mA, iar viteza de rulare a hîrtiei 600 mm/h.

În condițiile arătate s-a reușit să se efectueze separarea completă a unui amestec de aer, etilenă, bioxid de carbon și oxid de etilenă în timp de 20 min. Vaporii de apă neputînd fi determinați pe această cale, trebuie îndepărtați din amestec înaintea introducerii în coloană. Din figura 1, care reprezintă cromatograma acestui amestec pe coloana cu dimetilsulfolan, și tabela 1, care dă ordinea de eluție și timpii de reținere, se observă că primii trei compo-

Tabela 1

Ordinea de eluție	Componenții	T_R min	T_R min (invers. flux)
1	Aer	0,59	0,59
2	C_2H_4	1,09	1,09
3	CO_2	1,24	1,24
4	C_2H_4O	19,19	2,48

* Institutul Petrochim — Ploiești.

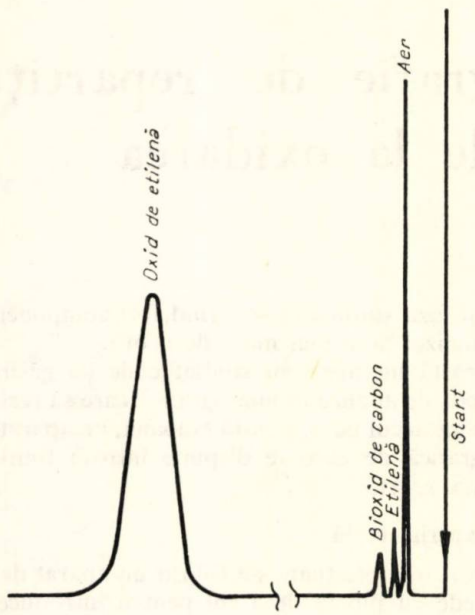


Fig. 1.

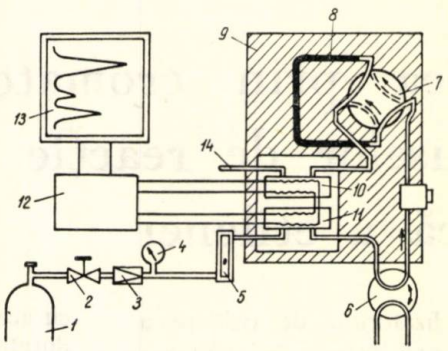


Fig. 2:

1 — cilindru de gaz purtător; *2* — reductor de presiune; *3* — ventil cu ac; *4* — manometru; *5* — debitmetru; *6* — ventil cu pipetă de probă; *7* — ventil cu patru căi; *8* — coloană; *9* — termostat; *10* — celulă de măsură; *11* — celulă de referinţă; *12* — instalaţie electrică; *13* — potenţiometru înregistrator.

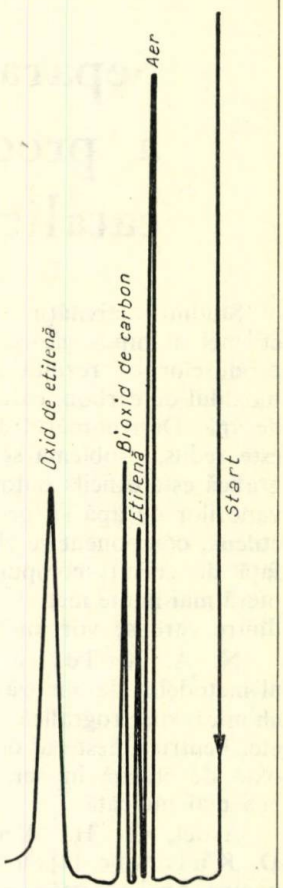


Fig. 3.

nenţi eluează din coloană în timp de 1 min şi 24 s, oxidul de etilenă eluînd după aproximativ 18 min. Acest interval este gol, neexistînd alţi componenţi în amestec, ceea ce a permis, prin folosirea unui ventil cu patru căi, de construcţie proprie, inversarea sensului de curgere a gazului prin coloană după ieşirea bioxidului de carbon scurtînd timpul de eluţie al oxidului de etilenă la 2 min şi 48 s.

Figura 2 reprezintă schematic legătura ventilului cu patru căi la coloană şi detector, iar în figura 3 este prezentată cromatograma aceluiaşi amestec în condiţiile folosirii ventilului de inversare a fluxului de gaz prin coloană. Din cromatogramă se observă separarea completă a componenţilor, simetria maximelor de eluţie, precum şi îngustarea maximului oxidului de etilenă comparativ cu cel din cromatograma figurii 1, ceea ce permite determinarea unor concentraţii mici de oxid de etilenă şi calcularea mai exactă a suprafeţei lui.

reacţionează cu oxidul de etilenă). Cu componenţi puri s-au realizat amestecuri binare cu aerul, de concentraţii procentuale în volume cunoscute, determinînd în felul acesta coeficienţii de corecţie ai suprafeţelor faţă de aer. Din fiecare amestec s-au efectuat cîte două determinări, purjînd în prealabil pipeta de introducere a probei cu hidrogen, pentru a se evita modificarea compoziţiei amestecului cu aerul rămas eventual în pipetă. Rezultatele sînt date în tabela 2, din care se observă reproductibilitatea bună

Tabela 2

Component		Concentraţia, % vol., a componentului în aer							Factor de corecţie
C_2H_4O	Realizat	10,00	6,19	4,00	2,85	2,14	0,76	0,55	1,017
	Calculat	9,61 9,60	6,11 6,06	3,94 3,90	2,69 2,85	2,16 2,11	0,76 0,77	0,55 0,53	
C_2H_4	Realizat	12,79	9,34	6,13	6,84	6,11	3,60	3,85	1,08
	Calculat	12,30 12,41	8,78 8,78	5,55 5,56	6,01 6,09	5,43 5,54	3,33 3,38	3,61 3,52	
CO_2	Realizat	8,11	7,96	7,39	6,86	5,99	5,86	5,46	1,19
	Calculat	6,86 6,81	6,58 6,73	6,09 6,34	5,82 5,92	4,99 4,99	4,96 4,96	4,50 4,57	

Pentru determinări cantitative a fost necesară etalonarea coloanei. Aceasta s-a realizat prin efectuarea unor amestecuri sintetice de componenţi aflaţi în produsul de reacţie de la oxidarea catalitică a etilenei. În acest scop s-a folosit o pipetă de gaze de 115 ml gradată, iar ca lichid de umplere mercurul (care nu a determinărilor şi posibilitatea determinării oxidului de etilenă sub concentraţii de 1% în volum.

Bibliografie

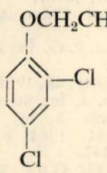
1. Kolcina, N. A. În: J. Anal. Him., nr. 3, 1956, p. 380—387.
2. Amberg, C. H., Echigoya, E. şi Kulawic, D. În: Canad. J. Chem., 37, 1959, p. 708.
3. Flank, W. H. şi Beachell, H. C. În: J. Chromatogr., 19, 1965, p. 179—180.

SCURTE COMUNICĂRI

G. Nicolau, I. Bădilescu, C. Dragoş: **Compuşi de incluziune ai ureei şi tioureei cu substanţe cu acţiune ierbicidă**

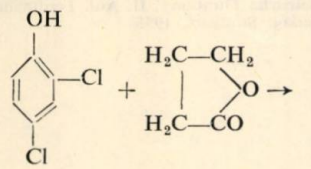
Eficacitatea acţiunii substanţelor ierbicide depinde în mare măsură şi de gradul lor de dispersie. Din această cauză, pe lîngă cercetările efectuate pentru obţinerea unor antidăunători, se efectuează în ultimul timp cercetări pentru găsirea unor procedee de emulsionare fină a compuşilor activi, insolubili în apă [1].

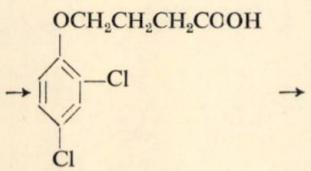
Compuşii de incluziune (aducţi), formaţi de uree sau tiouree, se descompun prin tratare cu apă, punînd în libertate componentul inclus sub formă de emulsie sau suspensie fină. În această lucrare autorii şi-au propus să prepare aducţi ai ureei sau tioureei cu substanţe cu acţiune ierbicidă, pentru a le obţine pe acestea din urmă sub formă de concentrate emulsionabile. S-au ales un ierbicid insolubil în apă, care se aplică în ultimul timp pe scară largă, şi anume acidul 2,4-diclorfenoxibutiric (2,4-DB)[2–5], precum şi unii esteri cu catenă lungă ai acestui acid, de forma:

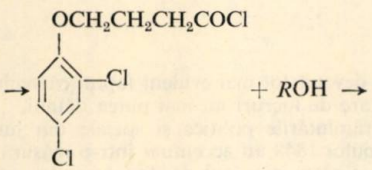


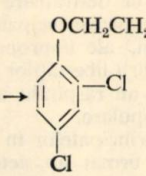
R = resturi de alcooli liniari cu 12 şi 16 atomi de carbon

Acidul şi esterii au fost obţinuţi conform reacţiilor:









Deosebirea dintre aducţii ureei şi cei ai tioureei constă, în special, în diametrul canalului interior al cristalelor de aduct, în care se găseşte inclus cel de-al doilea component. În timp ce la uree diametrul canalului este de aproximativ 5 Å, putînd fi incluse numai molecule liniare, la tiouree, diametrul mai mare al canalului (de aproximativ 6,5 Å) permite includerea unor molecule ciclice sau ramificate.

Acidul 2,4 diclorfenoxibutiric ca atare poate forma compuşi de incluziune cu tioureea, dar nu poate forma astfel de compuşi cu ureea, datorită diametrului transversal de peste 5 Å al moleculei sale. În schimb, moleculele esterilor acidului 2,4 DB, cu alcooli cu catenă lungă liniară (de 12—16 atomi de carbon), pot forma aducţi atît cu ureea, datorită restului alcoolic liniar, cît şi cu tioureea, datorită restului benzenic substituit.

S-au obţinut aducţi ai tioureei cu acidul 2, 4-diclorfenoxibutiric, precum şi aducţi ai ureei şi tioureei cu esterii dodecilic şi cetilic ai acestui acid. Aducţii esterilor acidului 2,4-DB cu ureea şi tioureea nu se formează în mod spontan, ci necesită un exces de uree sau tiouree în prezenţa unei cantităţi mici de solvent. De aceea, cristalele acestor aducţi s-au obţinut impurificate cu cristale de uree sau de tiouree pură. Această impurificare nu prezintă însă importanţă practică în acest caz, deoarece, la tratarea aducţilor cu apă pentru obţinerea ierbicidelor în stare fin divizată, se dizolvă întreaga cantitate de uree sau tiouree, indiferent dacă a fost sub formă de aduct sau pură.

Aductul tiouree-acid 2,4-diclorfenoxibutiric a fost obţinut în stare pură, sub formă de plăcuţe hexagonale cu diametrul de 0,5—1 cm, puritate reflectată şi de spectrul I.R. al acestui aduct.

Constantele caracteristice ale aducţilor obţinuţi sînt redate în tabela 1.

acid 2,4-DB şi clorură de tionil, p.f. = 190—192°C/12 mm Hg (rand. 91%).

Esterii acidului 2,4-DB s-au obţinut din clorura acidă şi alcoolii dodecilic sau cetilic în mediu de cloroform şi piridină anhidră. După spălarea produsului de reacţie cu eter şi apă + acid sulfuric, se distilă în vacuum, p.f. = 160, respectiv 170°C/5 mm Hg (rand. 65—70%). Pentru analiză şi spectru I.R. se recristalizează din eter. Ester dodecilic p.t. = 75°C, ester cetilic p.t. = 114°C. Analiză Cl calculat: 15,01%, găsit: 14,76%.

Obţinerea aducţilor. Compuşii de incluziune ce se formează spontan (tiouree + acid 2,4-DB) s-au preparat prin cristalizarea aductului dintr-o soluţie de alcool metilic saturată cu tiouree în care se dizolvă acidul. Cristalele se filtrează după 12—24 ore. Aducţii ureei şi tioureei cu esterii acidului 2,4-DB s-au preparat prin agitare timp de 1—2 ore a unui amestec de ester şi uree sau tiouree umectate cu alcool metilic sau prin tratarea cu o soluţie de alcool metilic saturată cu uree sau tiouree a esterului respectiv. Identificarea aducţilor formaţi s-a făcut după filtrarea şi spălarea cu puţină acetonă rece a cristalelor depuse. Cristalele de aduct s-au identificat la microscop sub formă de prisme sau plăcuţe hexagonale ce se deosebesc uşor de cristalele tetragonale de uree sau tiouree pură. La microscop s-a urmărit modul în care se pune în libertate componentul inclus la tratarea cu apă a cristalelor de aduct şi s-au determinat (la microscopul Boetius cu placă de încălzire) temperaturile de disociere în componenţi ale aducţilor, precum şi temperaturile de topire. Raportul uree (tiouree)/component inclus s-a determinat gravimetric după descompunerea aducţilor cu

Tabela 1

Component de închidere (I)	Component inclus (II)	Temperatura de disociere aduct, °C	Temperatura de topire aduct, °C	Raport (g) I/II
Tiouree	Acid 2,4-DB	167	180	3/1
Tiouree	Ester cetilic al acidului 2,4-DB	137	180	3,7/1
Uree	Ester cetilic al acidului 2,4-DB	124	132	3,5/1
Uree	Ester dodecilic al acidului 2,4-DB	121	132	3,8/1

Din cercetările efectuate asupra comportării aducţilor obţinuţi prin tratare cu apă, a reieşit că se pot obţine suspensii fine, stabile în timp, ale compuşilor ierbicizi studiaţi, în apă. Concentraţia optimă este de 0,5%. La concentraţii mai mari de 1% suspensia formată iniţial se separă după circa o oră de la dizolvarea aductului în apă.

Partea experimentală

Acidul 2,4-diclorfenoxibutiric s-a obţinut din 2,4-diclorfenolat de sodiu şi butirolactonă. Se recristalizează din benzen, se usucă la etuvă la 105°C timp de 16 ore, p.t. = 118—119°C.

Clorura acidului 2,4-DB se obţine în mediu de benzen anhidru din apă şi izolarea componenţilor incluşi. Spectrul I.R. al aductului pur: tiouree-acid 2,4-DB prezintă absorbţii caracteristice pentru aducţii tioureei [6].

1. Brevet S.U.A. 2761773 şi 2761774/1957 ref. C.A. 51, 1957 p. 664.
2. Brevet S.U.A. – 3076025/1963; ref. C.A. 59, 1963, p. 1 537.
3. Brevet brit. – 883255/1962; ref. C.A. 57, 1962, p. 4 595.
4. Brevet R.F.G. 863569/1958; ref. C.A. 52, 1958 p. 114958.
5. Hagin, R. D. şi Linscott, D. L. În: J. Agr. Food Chem. 13 nr. 2, 1965, p. 123.
6. Masao Nishikawa şi Hiroyuki Mima În: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 10, nr. 12, 1962, p. 1 199.

Universitatea Eucureşti, Catedra de chimie organică şi Combinatul chimic – Eorzeşti.

I. Al. Crişan şi E. Bercea:
Titrarea amestecului de fier(III), cobalt(II) şi aluminiu (III) cu complexon III

Cu toată dezvoltarea impetuoasă a analizei complexonometrice, analiza unor probe de amestecuri ternare de ioni metalici prezintă încă multe greutăţi. În ce priveşte analiza unor amestecuri cu ioni de cobalt (II), pînă în prezent s-au dat procedee concrete pentru titrarea Co^{2+} + + Ni^{2+} [1,2], a cobaltului(II) în prezenţă de fier(III)[3] sau de cupru[4] a Pb^{2+} + Co^{2+} + Mn^{2+} [1] a Bi^{3+}, Co^{2+} şi Mn^{2+} [2] a Co^{+2} + Mn^{2+} + Mg^{2+} [5] a Co^{2+} + Cu^{2+} + Mn^{2+} [6] a Co^{2+} + Fe^{2+} + Mn^{2+} [7] şi pentru analiza unui amestec de Co^{2+} + Ni^{2+} + Fe^{3+} + Zn^{2+} (ferite)[5] prin separare pe coloană de schimbători de ioni şi titrarea individuală a fiecărui ion.

În nota de faţă se dă o metodă pentru titrarea consecutivă a unui amestec de Fe^{3+} + Co^{2+} + Al^{3+} cu o soluţie de complexon III (Na_2H_2Y, sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic).

Într-o altă lucrare[8] s-a arătat că titrarea complexometrică a Fe^{3+} trebuie efectuată la $pH = 1$, iar a Al^{3+} la $pH > 4$. Pentru aflarea condiţiilor concrete de lucru este necesar să se cunoască încă domeniul de pH în care etilendiaminotetraacetatul de cobalt(II) (notat CoY^{2-}) este stabil, respectiv să se cunoască $[H^+]$ la echilibrul reacţiei de început de descompunere acidă a CoY^{2-}.

$$CoY^{2-} + 2\ H^+ \rightleftarrows H_2Y^{2-} + Co^{2+}$$

şi al reacţiei de sfîrşit de descompunere acidă a CoY^{2-}:

$$CoY^{2-} + 4\ H^+ \rightleftarrows H_4Y + Ca^{2+}$$

pentru care se pot folosi formulele[8]:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{CoY^{2-}} \cdot \beta \cdot c_0}{K_{H_4Y^{2-}}}}$$

$$[H^+] = \sqrt[4]{\frac{K_{CoY^{2-}} \cdot c_0}{K_{H_2Y} \cdot (1-\beta)}}$$

în care c_0 este concentraţia analitică a CoY^{2-}, iar β gradul său de descompunere. Admiţînd un grad de descompunere acidă a CoY^{2-} de 0,1 ($\beta = 10^{-3}$) şi 1% ($\beta = 10^{-2}$), respectiv de 99 % ($\beta = 0{,}99$) şi 99,9% ($\beta = 0{,}999$) şi folosind constantele $K_{C_0Y^{2-}} = 10^{16{,}21}$ [9,10] şi $K_{H_2Y^{2-}} = 10^{16{,}42}$ [11] s-au obţinut datele din tabela 1.

Tabela 1

C_0	β			
	10^{-3}	10^{-2}	0,99	0,999
10^{-1}	$10^{-2,02}$	$10^{-1,52}$	$10^{-0,93}$	$10^{-1,18}$
10^{-2}	$10^{-2,52}$	$10^{-2,02}$	$10^{-1,18}$	$10^{-1,43}$
10^{-3}	$10^{-3,02}$	$10^{-2,52}$	$10^{-1,43}$	$10^{-1,68}$

Tabela 2

Proba	mg Fe^{3+}			mg Co^{2+}			mg Al^{3+}		
	luat	aflat	eroare	luat	aflat	eroare	luat	aflat	eroare
1	5,59	5,56	−0,03	3,61	3,66	+0,05	13,61	13,62	+0,01
2	5,59	5,59	0,00	3,61	3,60	−0,01	13,61	13,68	+0,07
3	5,59	5,59	0,00	3,61	3,62	+0,01	13,61	13,56	−0,05
4	4,05	4,08	+0,03	1,45	1,45	0,00	10,88	10,82	−0,06
5	4,05	4,07	+0,02	1,45	1,44	−0,01	10,88	10,88	0,00
6	4,05	4,06	+0,01	1,45	1,45	0,00	10,88	10,85	−0,03
7	2,70	2,69	−0,01	1,45	1,44	−0,01	5,44	5,44	0,00
8	2,70	2,71	+0,02	1,45	1,44	−0,01	5,44	5,46	+0,02
9	2,70	2,71	+0,01	1,45	1,46	+0,01	5,44	5,46	+0,02

Datele din tabela 1 arată că etilendiaminotetraacetatul de cobalt (II) începe să se descompună acid deja la $pH < 3$, iar descompunerea sa acidă este practic totală la $pH = 1$. În consecinţă, titrarea sa trebuie efectuată la $pH > 3$, aşa cum se procedează mai jos.

Modul de lucru

Soluţia care conţine 2—6 mg Fe^{3+}, 1—4 mg Co^{2+} şi 5—15 mg Al^{3+} în 100 cm^3 este adusă la $pH = 1$ cu HCl 0,1 m, apoi se titrează direct Fe^{3+} cu o soluţie 0,02 m de complexon III în prezenţă de 1 cm^3 soluţie 5% de acid sulfosalicilic, pînă la virajul culorii de la roşu-puternic la galben-verzui.

În continuare se tamponează soluţia la $pH = 6$—7 ($CH_3COOH + CH_3COONa$ şi apoi cu $NH_4Cl + NH_3$) şi se titrează direct cobaltul(II) cu aceeaşi soluţie de complexon III în prezenţă de murexid pînă la virajul culorii de la galben la violet.

Final, soluţia se acidulează cu HCl 2 m, apoi se tamponează la $pH = 4$—5 (cu $CH_3COOH + CH_3COONa$), se adaugă un exces cunoscut de complexon III şi se retitrează excesul de complexon cu o soluţie 0,02 m de $FeCl_3$ în prezenţă de acid sulfosalicilic (adăugat anterior, la titrarea fierului).

În tabela 2 se dau rezultatele obţinute cu această metodă la titrarea unei serii de amestecuri sintetice.

Metoda propusă este simplă, rapidă, ieftină şi dă rezultate satisfăcătoare (erorile sînt mai mici de ± 1%), deci se poate folosi cu succes la analiza unor catalizatori cu cobalt.

1. Pribil, R. În: Chem. Listy, **47**, 1953, p. 1 333.
2. Pribil, R. În: Chem. Listy, **45**, 1951, p. 85.
3. Sajo, I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **28**, 1961, p. 253.
4. Körös, E. Remport-Horvath, Z. În: Chem. Anal. **46**, 1957, p. 91.
5. Wilkins, D. H. În: Anal. Chim. Acta, **20**, 1959, p. 271.
6. Iurist, I. M., Şahova, P. G. În: Zavodsk. Lab., **28**, 1962, p. 1 183.
7. Pribil, R. În: Chem. Listy, **48**, 1954, p. 818.
8. Liteanu, C., Crişan, I. În: Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Cluj, Chemia, **8**, nr. 2, 1963. p. 113; Chem. Abstr., **61**, 1964 e 11 600; Chem. Zentr. 1966, 3—0447.
9. Schwarzenbach, G. Gut, R. Anderegg, G. În: Helv. Chim. Acta, **37**, 1954. p. 937.
10. Schwarzenbach, G. Freitag, E. În: Helv. Chim. Acta, **34**, 1951, p. 1 503.
11. Schwarzenbach, G. În: «Die komplexometrische Titration», II. Auf. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1956.

Cronică

Societăţi ştiinţifice româneşti în secolul al XIX-lea

Magda Petrovanu

În prima jumătate a secolului al XIX-lea, în ţările româneşti s-a accentuat procesul de destrămare a orînduirii feudale şi de dezvoltare a noilor relaţii de producţie capitaliste. În acest proces istoric, răscoala lui Tudor Vladimirescu a marcat o cotitură importantă. Deşi înfrîntă, răscoala din 1821 a dat o lovitură puternică vechii orînduiri social-economice. Noile idei sociale şi naţionale au căpătat o largă răspîndire, în opinia publică românească a devenit tot mai evident faptul că vechea stare de lucruri nu mai putea dăinui.

Frămîntările politice şi sociale din jurul anului 1848 au accentuat într-o măsură şi mai mare procesul de destrămare a orînduirii feudale. Ideile unirii principatelor, ale desfiinţării iobăgiei, ale împroprietăririi ţăranilor şi ale lărgirii libertăţilor şi drepturilor cetăţeneşti s-au răspîndit adînc în mijlocul maselor populare.

Înfăptuirea unirii principatelor în 1859 şi reformele care au urmat au determinat cucerirea independenţei statului român, au dus la lărgirea relaţiilor de producţie capitaliste, la dezvoltarea mai rapidă a forţelor de producţie. Actul Unirii a

deschis, astfel, o nouă etapă în dezvoltarea istorică a poporului român, cu importante consecinţe pe plan social-economic, politic şi cultural.

Trăind vremuri de grea cumpănă, cultura, învăţămîntul şi ştiinţa în ţara noastră s-au dezvoltat mai greu decît în alte ţări. Epocii lui Lavoisier, Buffon îi corespunde la noi faza în care ciaslovul, psaltirea şi vieţile sfinţilor ţineau locul filozofiei şi al ştiinţei.

Au existat, totuşi, încă din secolele XV—XVI străduinţe în direcţia înfiinţării de tipografii şi şcoli. Mai mult decît atît, şcoala latină înfiinţată de Despot-Vodă (1561—1563) la Cotnari este o dovadă concretă a preocupărilor ce au existat chiar în direcţia înfiinţării unui învăţămînt de tip mai înalt.

La biblioteca centrală a Universităţii din Iaşi se găsesc cărţi cu conţinut ştiinţific, care se consideră că au făcut parte din biblioteca de curte a lui Despot-Vodă. Dintre acestea amintim: I. Münster Sebastian: La cosmographie universelle (1541), Rudimentorum Cosmographicorum Ioan Honteri, De variarum rerum nomenclaturis per classes liber I, Tigurini (Zürich) 1549: Paccioli Luca şi Borgo, Summa de Aritmetica Geometria, Pedanii Dioscoridis libri octo graece et latine, Anazarbei de medicinali materia (1549).

De Flachat, în cartea sa despre ţările române publicată în 1767, ne vorbeşte despre un boier pe care-l vizitase: « Un om trăia la ţară ca un filozof; i-am cumpărat biblioteca; el se ocupa cu chimia: am găsit în ea o colecţie de cărţi bune care vorbeau despre ştiinţă ».

Nucleul bibliotecilor Universităţilor din Iaşi şi Bucureşti, în ceea ce priveşte partea ştiinţifică, este alcătuit din bibliotecile donate de unii boieri.

Astfel stînd lucrurile, era normal ca, în condiţiile noilor prefaceri social-economice şi ale lărgirii relaţiilor de producţie noi, capitaliste, lupta elementelor burgheze autohtone pentru dezvoltarea ştiinţei şi culturii naţionale să devină tot mai intensă.

Un rol deosebit în dezvoltarea culturii l-au avut noua organizare şi orientare a învăţămîntului în limba română. În Moldova, Gh. Asachi a introdus limba română în învăţămîntul superior de la Academia domnească de la Trei Ierarhi (1814). La Bucureşti, inimosul cărturar ardelean Gh. Lazăr a transformat vechea Academie elină de la Sf. Sava într-o înaltă şcoală românească (1818).

Ca o expresie a interesului crescînd pentru problemele ştiinţei şi culturii, în anul 1830 ia fiinţă la Iaşi « Cercul ieşan de citire medicinală ». Acest prim nucleu ştiinţific, al cărui suflet a fost Iacob Cihac, pe lîngă preocupările medicale, se interesa şi de unele probleme de ştiinţe naturale, farmacie, literatură, artă, economie rurală. Membrii cercului, oameni de ştiinţă şi de cultură mai înaintaţi ai timpului, se adunau în casa doctorului Cihac, unde se citeau în comun reviste străine, după care urmau discuţii pe diverse teme ştiinţifice de interes public. Aceasta a determinat pe membrii asociaţiei să se gîndească la lărgirea sferei lor de activitate, prin formarea unei societăţi mai largi şi cu mai multe secţiuni, după specialităţi. De aceea, membrii « cercului de cetire » cer aprobarea pentru fondarea unei societăţi literare a medicilor şi naturaliştilor din Iaşi, pe care o denumesc « *Societatea doftoricească moldo-romanică* ».

În primele statute ale societăţii, aprobate şi semnate de logofătul Costachi Conachi în 18 martie 1833, se poate vedea că scopul urmărit de societate era de « a urma din pas în pas înaintarea ştiinţei şi a literaturii, de a întocmi starea sănătăţii în ţară, de a îndeplini şi întemeia instituţiile şi aşezămintele mediţinei şi a istoriei naturale ».

În anul 1834 statutele sînt din nou modificate în scopul de « a spori sfera lucrărilor societăţii », care a căpătat denumirea de « *Soţietatea Medico-Istorii Naturale în Prinţipatu Moldovei* ».

Înfiinţarea de către membrii societăţii a muzeului de istorie naturală este o dovadă a preocupărilor temeinice ale acestei mişcări ştiinţifice.

Nu se poate trece sub tăcere faptul că într-una din sălile acestui muzeu, în ziua de 5 ianuarie 1859, deputaţii moldoveni au proclamat alegerea colonelului Alex. Ioan Cuza ca domn al Moldovei, eveniment ce a prilejuit marele act al Unirii de la 24 ianuarie 1859.

Biblioteca societăţii, care conţine însemnate reviste vechi şi lucrări de seamă din prima jumătate a veacului trecut, arată temeinicia cu care se lucra şi importanţa pe care o dădeau tinerei societăţi române societăţile străine.

Oameni de ştiinţă cu renume mondial, ca Al. von Humboldt, Gmelin, Berzelius, Leuckart, Mayer ş.a. au primit, cu dragă inimă, să se numere printre membrii corespondenţi ai societăţii. Albina românească şi Gazeta politico-literară înfiinţată la 31 decembrie 1829 la Iaşi de către Gh. Asachi au fost primele organe de publicitate ale societăţii.

În urma străduinţelor conducătorilor societăţii, în anul 1851 a apărut publicaţia societăţii, intitulată « Foaia Soţietăţii de Medici şi Naturalişti din Principatul Moldovei », condusă de Gh. Vîrnav.

În cadrul Societăţii se încep în ţara noastră primele cercetări ştiinţifice originale.

În special, studiul botanicii este aşezat pe baze solide. Din însărcinarea societăţii, botanistul I. Edel şi farmacistul I. Szabo întreprind o excursie de studii pentru a culege date despre flora şi fauna Moldovei. Mai tîrziu, I. Szabo publică în revista germană « Flora » un studiu despre plantele colorante ce cresc în Moldova şi despre buruienile întrebuinţate de popor în diferite boli.

Societatea de medici şi naturalişti a avut un rol important în progresul ştiinţei aplicate la dezvoltarea economică a ţării. În afară de preocupările de medicină şi istorie naturală, care au stat iniţial la baza acestei societăţi, activitatea ei se extinde, chiar din primii ani, şi asupra altor domenii de cercetare.

O atenţie deosebită se acordă agriculturii şi industriei « ţintirea Societăţii Istoriei — Naturale de a se face folositoare acestui pămînt, prin practica aplicată a ştiinţelor către înaintarea industriei şi a înavuţirii naţionale ».

Legarea muncii ştiinţifico-teoretice de aplicarea practică pe teren i-a determinat pe conducătorii societăţii să înfiinţeze o secţie agronomică.

Se poate afirma că şi cercetările ştiinţifice în domeniul chimiei îşi au originea tot în spiritul ştiinţific propagat de societate. Aşa cum spunea dr. Zotta în cuvîntarea rostită la inaugurarea societăţii « scopul societăţii era şi acela de « a se îndeletnici cu aflarea tuturor odoarelor prea puţin cunoscute în acest pămînt ».

Prin studiul lui Hodocin asupra mineralelor din colţul nord-vestic al Moldovei, se pun bazele cercetărilor de geochimie. Cihac, Zotta, Abrahamfi şi Fr. Humpel fac analiza apelor minerale de la Slănic, Oglinzi, publicînd rezultatele fie în revistele ţării, fie în reviste străine (Büchner's chemischen Annalen — 1839).

În 1832 se descoperă ozocherita de Comăneşti, care avea să fie folosită la fabricarea luminărilor.

În această perioadă, numărul revistelor de popularizare a ştiinţei creşte simţitor. Dintre cele mai răspîndite, citäm: România, ziar politic, ştiinţific şi literar şi de informaţii — Bucureşti 1837, Le glaneur moldo-valaque, journal scientifique et industriel, rédigé par une société d'hommes de lettres — Iaşi, 1847, (condusă de Gh. Asachi), Universu, năutăţi din toată natura, cultura, literatura, Bucureşti, 1845, Foaie pentru minte, inimă şi literatură (condusă de Gh. Bariţiu 1842—1848), Foaie ştiinţifică şi literară a Moldovei, Iaşi 1847, Les mondes, revue hebdomadaire des sciences, 1863, Atheneul Romanu, revistă literară, ştiinţifică şi artistică, Bucureşti 1876.

Din numărul destul de mare de reviste amintite se poate aprecia că în ţara noastră se crease un curent ştiinţific şi existau oameni dornici să cunoască noile cuceriri ale ştiinţei.

Înfiinţarea Universităţilor din Iaşi (1860) şi Bucureşti (1864), prin decretele semnate de domnitorul Alexandru I. Cuza, a constituit un act de o deosebită însemnătate pentru învăţămîntul superior din ţara noastră, pentru dezvoltarea ştiinţei şi culturii româneşti.

Profesorii acestor universităţi au desfăşurat o muncă remarcabilă în direcţia înfiinţării de societăţi ştiinţifice, focare ale ştiinţei şi culturii.

La Bucureşti, la 24 ianuarie 1862, un grup de oameni de ştiinţă, printre care amintim pe Bacaloglu, D. Berindei, P. Buescu, D. Ananescu, înfiinţează « *Societatea română de ştiinţe* » cu « scop de a contribui la cultura, răspîndirea şi progresul ştiinţelor în România ».

Statutele societăţii au fost publicate în « Monitorul oficial » nr. 57, din 13 martie 1862; comunicările ce se făceau erau publicate tot în Monitor. Astfel, în Monitorul oficial din 24 III 1862, N. Turnescu publică lucrarea: « Anevrism spontan al arterei poplitee, vindecarea prin compresiunea digitală », iar în Monitorul oficial din 16 III 1863, Em. Bacaloglu publică: « Descoperirea unui nou metal (Taliu) ».

Nefiind sprijinită, societatea şi-a încetat activitatea după doi ani.

Cît de mult se simţea nevoia unei societăţi ştiinţifice se vede din faptul că în anul 1865 se înfiinţează, din imboldul lui N. Kreţulescu, « *Societatea de şciinţe Naturale din Bucureşti* », scopul său fiind « de a concura la înaintarea sciinţelor naturale în general şi în special, de a reuşi şi a face să se cunoască producţiunile solului României, atît în sine însuşi, cît şi în raporturile sale cu artele, industriile şi agricultura ».

Primul comitet de conducere al noii reviste a fost alcătuit din N. Kreţulescu — preşedinte; C. Davila, C. Exarcu şi P. Aurelian — vicepreşedinţi; G. Ştefănescu şi D. Ananescu — secretari, Em. Bacaloglu — tresorier.

În adunarea generală din 9 noiembrie 1865 se hotărăşte ca lucrările prezentate să fie publicate în Natura, jurnal de sciinţe (revistă înfiinţată de Barasch la 1 ianuarie 1856 sub numele de Isis sau Natura). C. Davila donează acestei societăţi o colecţie de roci, de minerale, de plante, de fosile şi de animale strînse de către elevii şcoalei de medicină în timpul excursiilor prin ţară.

Nici această societate nu a dăinuit, deoarece în 1868 s-a constituit alta sub numele de « *Societate de sciinţe fizico-naturale* » cu scopul « *a)* de a elabora programe detailate de sciinţe fizico-naturale pentru învăţămîntul secundar şi a mijloci admiterea lor în şcoalele publice, pentru ca astfel să se introducă o singură sistemă; *b)* a elabora cărţi didactice conform acestor programe şi a face să se imprime, *c)* a discuta asupra diferitelor chestiuni de sciinţe fizico-naturale ».

Statutele societăţii au fost votate la 27 ianuarie 1868, alegîndu-l ca preşedinte al societăţii pe Em. Bacaloglu.

Deşi organizatorii societăţii au făcut eforturi spre a o menţine, nici ea n-a putut dăinui din cauza lipsurilor materiale. Interesul pentru problemele ştiinţei şi culturii creştea mereu.

Cursurile şi conferinţele pe care începuse să le ţină încă din 1870 la Ateneul român C. Davila, precum şi frumoasele experienţe executate de Alfred Bernard — Lendway care le întovărăşeau, au contribuit în mare măsură la stimularea interesului pentru ştiinţe în opinia publică. Înfiinţarea unei societăţi de ştiinţă în care să se expună rezultatele cercetărilor făcute în laboratoarele care luaseră fiinţă pe lîngă universităţi, precum şi publicarea unui buletin care să facă cunoscute şi peste hotare strădaniile oamenilor de ştiinţă români deveniseră absolut necesare.

La 5 aprilie 1890, în amfiteatrul institutului de chimie din strada Pensionatului — Bucureşti), sub preşedinţia lui Alexe Marin, s-au întrunit cîţiva dintre cei mai entuziaşti oameni de ştiinţă ai vremii: E. Bacaloglu, P. Poni, C. I. Istrati, A. O. Saligny, L. Edeleanu, Mina Minovici, A. Urbeanu, G. Mincu, Camner ş.a. La această memorabilă întrunire, eminentul doctor şi chimist C. Istrati a ţinut o cuvîntare înflăcărată, în care a propus înfiinţarea unei societăţi ştiinţifice care să grupeze pe toţi cei care se ocupă de fizică, chimie, mineralogie: « Pentru mine, arăta el, ziua în care va începe să funcţioneze în ţară prima societate de chimie sau de ştiinţe fizice va fi una din cele mai frumoase din viaţa mea şi cred că unul din titlurile de recunoştinţă de care vom avea dreptul să ne mîndrim faţă de urmaşii noştri, va fi acela de a le transmite această societate ».

O comisie alcătuită din E. Bacaloglu, Gr. Cobălcescu, P. Poni, C. Istrati şi A. O. Saligny a alcătuit statutul societăţii care a fost votat la 16 iunie 1890. Aşa cum prevedea statutul « scopul acestei societăţi este de a contribui la progresul ştiinţelor şi de a lucra spre a se face cunoscut tot ce se află de domeniul acestor ştiinţe în ţară ».

Conform prevederilor statutare societatea avea trei secţiuni:

a) secţia fizică;
b) secţia chimie;
c) secţia mineralogie.

Profesorul Alexe Marin a fost ales preşedinte al societăţii, iar secretar a fost numit C. Istrati.

La prima şedinţă de comunicări, care a avut loc la 15 martie 1891, au prezentat comunicări originale:

C. Istrati: O nouă metodă de ioduraţie în seria aromatică.

C. Istrati şi M. Georgescu: Acţiunea iodului în prezenţa acidului sulfuric asupra fenilsulfonatului de calciu.

L. Edeleanu: O nouă metodă de sinteză a acizilor aromatici nesaturaţi.

C. Istrati şi Petricu: Acţiunea clorului asupra benzenului în prezenţa acidului sulfuric.

A. O. Saligny: Apa minerală de la Govora.

În aceeaşi şedinţă au fost aleşi ca membri de onoare ai societăţii: Ch. Friedel şi M. Berthelot (Franţa), Hofmann şi Baeyer (Germania), Cannizzaro şi Paterno (Italia).

Primul buletin al Societăţii de ştiinţe fizice a apărut la 1 ianuarie 1892.

În 1897, asociaţia s-a contopit cu « Societatea Amicii ştiinţelor matematice » şi a căpătat denumirea de « *Societatea de ştiinţe din Bucureşti* ».

În anul 1903, Societatea de ştiinţe din Bucureşti se transformă în « *Societatea Română de Ştiinţe* ».

Una dintre activităţile cele mai meritorii iniţiate de Societatea română de ştiinţă a fost preocuparea pentru cunoaşterea trecutului cultural al ţării noastre, pentru popularizarea celor mai remarcabile personalităţi, prin a căror strădanie şi talent poporul român şi-a adus contribuţia la tezaurul culturii mondiale. O activitate însufleţită în acest domeniu au desfăşurat C. Istrati, Béchamp şi Urbeanu, Ionescu Gion ş.a.

De la tribuna Societăţii de ştiinţe, cei mai de seamă cărturari şi savanţi români rosteau înflăcărate îndemnuri pentru munca de cercetare, munca de creaţie ştiinţifică. « Nimeni mai mult ca omul de ştiinţă — spunea C. Istrati — nu poate aprecia şi înţelege munca; nimeni mai mult ca el însă nu e ţinut a da pilda acestei activităţi utile altora şi în prima linie, ţării; nimeni mai mult ca omul de ştiinţă, nu poate înţelege rolul înălţător şi moralizator al muncii ».

Societatea română de ştiinţă nu a fost numai un for ştiinţific, ci, putem spune, o şcoală de patriotism, o tribună de la care cei mai valoroşi oameni de ştiinţă români au desfăşurat o muncă educativă şi mobilizatoare.

Necesităţile industriei în dezvoltare presupuneau ridicarea tehnicii la un nivel superior, impuneau preocupări susţinute în domeniul ştiinţelor aplicate.

După războiul de independenţă, s-a pus problema ca inginerii români să execute singuri căi ferate, poduri şi alte lucrări de utilitate publică. Prima linie ferată executată a fost linia Buzău—Mărăşeşti, sub direcţia lui Dimitrie Frunză. La inaugurarea liniei (30 oct. 1881) s-a hotărît « a se constitui o societate de ingineri şi arhitecţi, cu scopul de a se menţine în curentul desvoltării ştiinţei, comerţului şi industriei din celelalte ţări şi a căuta a le pune în raport cu trebuinţele şi necesităţile ţării, prin o discuţiune intensă în sînul societăţii ».

Statutele societăţii au fost discutate şi votate la 19 decembrie 1881, cînd s-a declarat constituită « *Societatea Politecnică* » — preşedinte fiind ales D. Frunză. Aşa cum arăta mai tîrziu A. Saligny, societatea trebuia să devină « nu numai o asociaţie de profesionişti pentru interesele lor profesionale, ci o adevărată Academie tecnică în care, pe de o parte să se cerceteze problemele noi ce se pun şi să dea îndrumările fiecărui moment ».

Din anul 1885 a apărut şi buletinul acestei societăţi, care a întrunit pe cei mai valoroşi ingineri şi tehnicieni, unindu-le eforturile în direcţia propăşirii economiei româneşti.

În anul 1900, P. Poni fondează la Iaşi « *Societatea de Ştiinţe* » şi pune bazele publicaţiei acestei societăţi: Analele ştiinţifice ale Universităţii din Iaşi, revistă care apare şi astăzi. Înfiinţarea acestei noi societăţi ştiinţifice este o dovadă a avîntului ştiinţific datorat primilor profesori ai Universităţii ieşene.

Tot la Iaşi, s-a ţinut în ziua de 2 iunie 1902 primul congres al « *Asociaţiei române pentru înaintarea şi răspîndirea ştiinţei* ». În cuvîntarea rostită la acest congres al asociaţiei, C. Istrati spunea: « Sîntem prea puţini la număr pentru ca să lucrăm răzleţiţi, puterile noastre sînt prea slabe pentru a duce la bun sfîrşit întreprinderi cu totul localnice; sîntem cu prea curată inimă pentru a nu înţelege că a venit momentul de a îndeplini datoria ce-o are neamul nostru, de a contribui şi el cu ceva la mersul înainte al omenirii. Păstrîndu-şi fiecare din societăţile noastre individualitatea lor, să ne unim cu toţii, să strîngem rîndurile, să ne întărim puterile, să ne îndrumăm la muncă ».

Profesorul P. Poni a fost ales preşedinte al societăţii, vicepreşedinte fiind ales C. Istrati.

Principala formă de activitate a asociaţiei erau congresele ce se ţineau periodic în diferite oraşe. Aceste congrese au prilejuit fructuoase întîlniri şi schimburi de opinii între oamenii de ştiinţă din toate domeniile şi toate colţurile ţării. Astfel, la Congresul al II-lea al Asociaţiei, ţinut la Bucureşti în anul 1903, alături de P. Poni, C. Istrati, Gh. Ţiţeica, D. Hurmuzescu, au participat şi o serie de medici valoroşi ca: Gh. Marinescu, N. Manolescu, C. Levaditi, C. I. Parhon, D. Gerota.

Una dintre formele de activitate deosebit de valoroase a asociaţiei a fost aceea de a organiza, o dată cu congresele, şi expoziţii ale realizărilor economice şi culturale ale ţării noastre.

Primele societăţi ştiinţifice au apărut ca rezultat necesar al stării economice şi culturale a ţării noastre. Ele au jucat un rol hotărîtor în educarea ştiinţifică şi didactică a membrilor lor, au reuşit să creeze un climat favorabil dezvoltării tuturor ştiinţelor, au coordonat eforturile celor mai valoroşi oameni de ştiinţă şi de cultură în scopul propăşirii ştiinţei româneşti.

NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

CREȘTEREA CAPACITĂȚII DE PRODUCȚIE A CAUCIUCULUI SINTETIC ETILEN-PROPILENĂ TERPOLIMER (EPT) se estimează a fi de circa cinci ori mai mare în 1970 decît în anii 1965—1966.

Astfel, capacitatea de producție în 1966 a fost de circa 25 000 t/an, comparativ cu 14 000—16 000 t/an în 1965, iar în 1967 se scontează o producție de circa 40 000 t/an. Pe baza tendințelor conjuncturale, nivelul producției în 1970 se estimează a fi de 175 000 t.

Cauciucul EPT este compatibil cu majoritatea cauciucurilor sintetice, excepție făcînd de la aceasta butilcauciucul. Proprietățile sale de rezistență la ozon, îmbătrînire, temperaturi, agenți chimici cît și prețul de cost redus fac ca acest elastomer să găsească deocamdată utilizări în fabricarea articolelor tehnice. Datorită unei serii de factori de ordin structural, utilizarea sa la fabricarea anvelopelor este mai restrînsă, iar consumul în anul 1970 pentru acest domeniu se va limita la numai 25 000 t în concordanță cu nivelul atins în 1967 de 2 500 t. Ponderea cea mai mare a cauciucului EPT va fi totuși în domeniul articolelor tehnice și bunurilor de consum (furtunuri, cabluri, garnituri, încălțăminte și covoare).

În acest domeniu, introducerea se va face prin înlocuirea treptată a cauciucurilor sintetice clasice și în primul rînd a tipului SBR, din care în 1970 circa 35 000 t vor fi înlocuite de EPT.

Principalele firme producătoare în prezent în S.U.A. sînt Du Pont, Enjay și U.S. Rubber la care se adaugă firma Copolymer Rubber and Chemical, care va pune în funcțiune în trimestrul IV al acestui an o instalație cu o capacitate de 25 000 t/an. Prin creșterea treptată a capacităților de producție a acestor patru firme, se estimează că la sfîrșitul anului 1967 se va ajunge la o capacitate totală instalată de 95 000 t/an.

SECȚIA DE CRACARE CATALITICĂ a noii rafinării a societății Sun Oil Co. (S.U.A.) a fost dotată cu un calculator digital, care controlează circa 900 parametri tehnologici cu o viteză de 5 000 variabile pe secundă, comandînd direct 170 ventile de la panoul de comandă. Debitele se vor măsura o dată pe secundă, iar temperaturile la fiecare 30 s. Instalația va permite o comparație cu mașinile analoge folosite pentru același scop.

UTILIZAREA PĂMÎNTURILOR RARE a căpătat un nou impuls prin folosirea lor pe scară din ce în ce mai mare la dezvoltarea celorlalte ramuri industriale.

În prezent cererea pe piața mondială este mai accentuată pentru ytriu, care împreună cu fosforul roșu se folosește la fabricarea ecranelor pentru televizoarele în culori. Procedeul aplicat în prezent s-a dezvoltat în vederea valorificării reziduurilor rezultate la prelucrarea minereurilor utilizate de organizațiile pentru energie atomică din diferite țări. Schema de principiu folosită se bazează pe atacul cu acid sulfuric, filtrare, neutralizare și precipitarea metalelor sub formă de carbonați, care la rîndul lor se transformă în oxizi.

Cererea pentru oxidul de ytriu s-a triplat în ultimii doi ani, cea mai mare cotă fiind destinată vanadatului de eurosin și ytriu pentru ecranele televizoarelor în culori. Compusul acesta împreună cu fosforul roșu emite o intensă culoare roșie atunci cînd este lovit de electroni, mult mai intensă decît în cazul sulfurii de fosfor folosite anterior.

În 1965 se consuma între 20 și 25 t de oxid de ytriu, iar în 1966 circa 70 t. Estimările făcute pentru acest an se ridică la circa 110 t, prețul fiind în funcție de puritate, în jur de 100 dolari/kg.

Un consumator potențial pentru viitor îl reprezintă lămpile fluorescente cu vapori de mercur, unde oxidul de ytriu are rolul de a reduce din nuanța albastră a luminii.

UNA DINTRE CELE MAI MARI INSTALAȚII DE STIREN din lume (250 000 t/an) urmează să fie proiectată și construită de societatea Badger Co. pentru firma Marbon Chemical și Cosden Oil and Chemical Co. Valoarea instalației se ridică la 20 mil. dolari, termenul de intrare în funcțiune fiind trimestrul I 1968.

ÎN JAPONIA, LA UZINA DIN TOKAYAMA, SE UTILIZEAZĂ DE CÎTEVA LUNI UN NOU PROCEDEU DE EXTRACȚIE A BUTADIENEI. În această uzină fabricarea butadienei se efectuează pornind de la un amestec de hidrocarburi cu C_4 care conțin 30% (în volum) 1,3-butadienă. Datorită procedeului adoptat, se recuperează 98% din această butadienă în amestecul de gaze, puritatea produsului fiind de 99,5% și principalele impurități fiind constituite din 0,5% 2 cis-butenă și de urme de 2-trans butenă, izobutenă și 1-butenă. Deci puritatea butadienei extrase este suficientă pentru ca produsul să fie utilizat direct în fabricarea cauciucului butadienstirenic și a cauciucului polibutadienic.

Utilizarea dimetilformamidei s-a dovedit a fi interesantă datorită proprietăților selective de solvent pentru 1,3-butadienă. De fapt această solubilitate, exprimată în cm^3. solvent la 20°C, este de 82 în dimetilformamidă, de 77 în N-metilpirolidon și de 63,4 în acetonitril.

În mod practic, instalația funcționează în modul următor: amestecul de hidrocarburi cu C_4 care conține circa 30% 1,3-butadienă, 47% 1-butenă și izobutenă, 8,8% n-butan, 5—3% 2-transbutenă, 4,2% propan și propenă, 3% 2-cis-butenă și cantități mici de acetilenă, izobutenă și hidrocarburi cu C_5, pătrunde într-o primă coloană de extracție prin distilare. Dimetilformamida care se introduce în partea superioară a acestei coloane dizolvă 1,3-butadiena și pe ceilalți compuși solubili, pe cînd fracțiunile mai puțin solubile, ca butena și butanul, sînt culese în partea superioară a coloanei și lichefiate.

Soluția este apoi dirijată într-o coloană de spălare, care permite extracția fracțiunilor dizolvate, dimetilformamida se purifică și se recirculă. Fracțiunile extrase din soluție sînt apoi dirijate în a doua coloană de extracție prin distilare, alimentată la fel prin partea superioară cu dimetilformamidă. Dar în această coloană condițiile de lucru sînt altele, adică se dizolvă doar fracțiunile mai solubile, ca butadiena, iar fracțiunile mai puțin solubile nu se dizolvă. De aici dimetilformamida este recuperată într-o coloană de spălare, și butadiena conținînd cantități mici de impurități este supusă unei purificări prin distilare.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Prezicerea entalpiilor unor amestecuri. Orice transformare fizică şi chimică care are loc într-o instalaţie industrială este însoţită de variaţii de entalpii. De aceea cunoaşterea valorilor exacte ale entalpiilor ar putea duce la apreciabile economii de fabricaţie.
În cazul amestecurilor de hidrocarburi, la care cunoaşterea entalpiilor este deosebit de necesară, valorile respective nu pot fi determinate experimental. De aceea se recurge la metode de calcul empirice şi semiempirice.
Estimarea şi corelarea proprietăţilor soluţiilor pot fi efectuate după trei tipuri de metode: *a*) metode pentru un component pur; *b*) metode pentru un component ipotetic sau echivalent; *c*) metode generalizate. La toate aceste tipuri, parametrii folosiţi pentru a descrie proprietăţile termice sînt aceiaşi. Alegerea metodei care va fi aplicată depinde în mare măsură de viteza şi exactitatea cerută.
Sînt discutate diferite cazuri la care metodele descrise pot fi aplicate.

Nathan, D. I., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 2, febr. 1967, p. 223–226

Determinarea căldurii specifice a azotatului de sodiu şi a azotatului de argint cu ajutorul unui calorimetru adiabatic de temperatură ridicată. A fost construit un calorimetru adiabatic, simplu, care poate fi folosit în domeniul de temperatură 50–350°C. Cu ajutorul lui s-au măsurat căldurile specifice ale azotatului de sodiu de la 150 la 300°C şi azotatului de argint de la 70 la 250°C, domenii de temperatură în care aceste săruri suferă transformări solid-solid şi solid-lichid.
Valorile C_p pentru azotatul de sodiu concordă cu cele calculate, în limita erorilor $\pm$ 0,2%; în cazul azotatului de argint însă, devierile faţă de valorile calculate sînt sensibile. (La 159,4°C, cînd are loc tranziţia din forma ortorombică în forma romboedrică, căldura de tranziţie obţinută este de 561 $\pm$ 4 cal/mol, faţă de valoarea 585 cal/mol, respectiv 593 $\pm$ 1,5% cal/mol stabilite de diferiţi cercetători.)

Reinsborrough, V. C. şi Wetmore, F. E. W., Aust. J. Chem., **20**, nr. 1, ian. 1960, p. 1–8.

Presiuni de vapori între 50 şi 4 000 torri pentru diverse metale. S-au măsurat presiunile de vapori ale Cs, Rb, Na, Li, Sr, Ca, Tl, Bi, Ba, Pb şi Ag în domeniul de presiuni 50–4 000 torri. Metoda utilizată permite ca presiunea de vapori determinată să nu fie afectată de concentraţia impurităţilor din metale.
Datele experimentale au fost folosite pentru trasarea diagramelor $p = f(1/T)$, fiind indicată ordonata la origine şi panta curbei pentru fiecare metal. De asemenea au fost determinate entalpiile de vaporizare la punctele de fierbere.

Bohdansky, J. şi Schins, H. E. J., J. Phys. Chem., **71**, nr. 2, ian. 1967, p. 215–218.

Presiunea vaporilor saturaţi în sistemul alcool izopropilic – benzen–apă. Se dau date privind densitatea şi indicii de refracţie, compoziţia straturilor benzenice, apoase şi a vaporilor în sistemul alcool izopropilic – benzen – apă la 30, 45 şi 60°C, precum şi compoziţia amestecului de echilibru la aceleaşi temperaturi. Se dă de asemenea compoziţia amestecurilor heteroazeotrope la 30, 45 şi 60°C.

Udovenko, V. V. şi Mazanko, T. F., J. Fiz. Him., **41**, nr. 2, febr. 1967, p. 395–401.

Echilibrele de evaporare ale sistemelor binare cu dimetilsulfoxid drept component. Se dau valorile tensiunii de vapori totale a sistemelor lichide metanol–dimetilsulfoxid, dioxan – dimetilsulfoxid, tetraclorură de carbon – dimetilsulfoxid măsurate la 20 şi 40°C, deducîndu-se prin integrarea ecuaţiei Duhem-Margules presiunile parţiale de vapori şi coeficienţii de activitate.

Quitzsch, K., Ulbrecht, H. şi Geiseler, G., Z. Phys. Chem. (Leipzig), **234**, nr. 1/2, ian. 1967, p. 32–43.

Termodesorbţia alcoolilor şi eterilor de pe suprafaţa oxidului de aluminiu

Iakerson, V. I., Lafer, L. I. şi Rubinstein, A. M., Izv. Akad. Nauk SSSR, nr. 1, ian. 1967, p. 200–201.

Adsorbţia substanţelor organice cu ajutorul schimbătorilor de ioni. S-a studiat capacitatea de adsorbţie a anioniţilor standard şi a celor macroporoşi pentru acid benzoic în medii polare şi nepolare. S-a stabilit că anioniţii standard sînt indicaţi pentru adsorbţia în medii polare, iar cei macroporoşi în medii nepolare, în care capacitatea de adsorbţie a anioniţilor macroporoşi creşte proporţional cu mărirea suprafeţei specifice.

Seidl, J., Chem. Průmysl, **17 (42)**, nr. 1, ian. 1967, p. 23–25.

Termodinamica schimbului de ioni pe copolimeri sulfonaţi ai stirenului şi divinilbenzenului

Krîlova, A. A., Soldatov, V. S. şi Starobineţ, G. L., J. Fiz. Him., nr. 2, febr. 1967, p. 391–394.

Studiul termodinamic al sistemului $KClO_4$–NH_4ClO_4–H_2O la 25°C

Simanova, S. A., şi Şult, M. M., J. Neorgan. Him., **12**, ian. 1967, p. 223–230.

Cercetarea monocristalelor din sistemul α-Al_2O_3–Cr_2O_3 prin metoda rezonanţei electronice de spin. S-a studiat dependenţa unghiulară şi de concentraţie a spectrului de rezonanţă paramagnetică a cromului în monocristale orientate, trase din sistemul α-Al_2O_3–Cr_2O_3. S-a corelat dependenţa de concentraţie a spectrului cu microstructura sistemului.

Gunsser, W., Oechssler, D. şi Knappwosta, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **54**, nr. 1–2, mart. 1967, p. 31–48.

Caracterizarea unor catalizatori prin rezonanţă electronică de spin

Machmer, P., Z. Anorg. Allg. Chem., **349**, nr. 1–2, ian. 1967, p. 68–73.

Piroli şi compuşi înruditi. X. Spectrometria de masă în probleme structurale şi stereochimice. XC. Spectrele de masă ale compuşilor liniari di-, tri- şi tetrapirolici. Se descriu spectrele de masă a 55 compuşi pirolici: pirometani, pirometene, pirocetone, tripirani şi tetrapirani polisubstituiţi, precum şi ale unor compuşi naturali (prodigiosin, bilirubin şi d-urobilin). Se prezintă factorii afectînd ruperea catenelor laterale sau sciziunile între nuclee.

Jackson, A. H., Kenner, G. W., Budzikiewicz, H., Djerassi, C. şi Wilson, J. M., Tetrahedron, **23**, nr. 2, febr. 1967, p. 603–622.

Măsurarea valorilor absolute ale tăriei oscilatorului în spectrele atomice. Efectul presiunii parţiale şi al lărgirii Döppler

Letfus, V., Optika i Spetroskop., **21**, nr. 6, dec. 1966, p. 673–680.

CINETICĂ

Cinetica oxidării bioxidului de sulf pe catalizatori de vanadiu. Se măsoară cinetica oxidării bioxidului de sulf pe catalizator BAV, conţinînd 8,5% V_2O_5, cu un raport K : V = 2,5, în intervalul de concentraţii de SO_2 de la 8 la 23% şi de O_2 de la 15 la 45%, la temperatura de 482°C.

Gradul de transformare variază de la 80 la 96%. Ecuaţia cinetică dedusă pentru reacţie este:

$$W = k\ Co_2 \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2} + Ap_{SO_3}} \left[1 - \left(\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot Kp} \right)^2 \right]$$

în care W este viteza de reacţie, p — presiunile parţiale, K_p — constanta de echilibru, A — 0,7.

Boreskov, G. K., Buianov, R. A. şi Ivanov, A. A., Kinetika i Kataliz, **8**, nr. 1, ian.-febr. 1967, p. 153–159.

Studierea cineticii reacţiei dintre tetraclorura de titan şi oxigen. În ultimul timp se acordă o atenţie deosebită noii metode pentru obţinerea pigmentului bioxid de titan prin reacţia $TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2$. Aceasta permite utilizarea clorului rezultat pentru clorurarea materiei prime care conţine titan, realizîndu-se astfel un ciclu închis. S-a studiat cinetica acestei reacţii în domeniul de temperaturi de 600–1 100°C; energia aparentă de activare este de 18,3 kcal/mol. Intervalul de temperatură recomandat pentru efectuarea procesului este 1 000–1 100°C. La temperatură mai joasă reacţia decurge incomplet, înrăutăţindu-se şi calitatea bioxidului de titan. La temperaturi mai ridicate procesul dă loc la greutăţi din punct de vedere tehnologic şi al aparaturii.

Antipov, I. V., Korşunov, B. G. şi Gofman, L. M., J. Prikl. Him., **40**, nr. 1, ian. 1967, p. 11–15.

Autooxidarea cumenului în prezenţa ftalocianinelor de cupru şi a complecşilor de cupru înrudiţi. La autooxidarea cumenului în prezenţa hidroperoxidului de cumen, natura substituenţilor complecşilor de cupru influenţează puternic viteza de reacţie. Complecşii cuprici ai 4,4′,4″,4‴-tetracloro-, tetrabromo-, tetrafenil-, tetrametoxiftalocianinelor, naftalocianinei şi tetraciclohexentetrazaporfirinei sînt mai activi decît cei ai 4,4′,4″,4‴-tetranitroftalocianinei şi tetrapiridinotetrazaporfirinei. Pe măsura creşterii densităţii electronice, substituenţii măresc activitatea catalitică.

Kropf, H. şi Hoffmann, Hd., Tetrahedron Letters, nr. 7, febr. 1967, p. 659–663.

Cinetica hidrolizei acide a acidului cianhidric. În intervalul 70–85°C viteza de hidroliză acidă a acidului cianhidric în prezenţă de 1,2–3,2 mol/l săruri (NaCl sau KCl) şi acid clorhidric (2–4 mol/l) este redată prin relaţia:

$$w = k_H \cdot c_{HCN} \cdot h_0$$

în care k_H este constanta de viteză globală (depinzînd de constanta de viteză a etapei lente de hidroliză, de constanta de echilibru a ionizării acidului cianhidric, de activitatea apei şi de coeficienţii de activitate ai formei protonizate şi ai complexului activat al acidului cianhidric), iar h_0 — funcţia de aciditate Hammett.

Horkin, A. A., Temkin, O. N. şi Flid, R. M., J. Fiz. Him., **41**, nr. 2, febr. 1967, p. 299–302.

Cinetica oxidării benzaldehidei la acid benzoic cu acid azotic

Ogata, Y., Tezuka, H. şi Sawaki, Y., Tetrahedron, **23**, nr. 2, febr. 1967, p. 1 007–1 014.

Cinetica reacţiei Tiscenko a acetaldehidei cu izopropoxidul de aluminiu. La condensarea acetaldehidei în prezenţa izopropoxidului de aluminiu, pe lîngă acetat de etil se formează şi acetat de izopropil, cu viteză mai mare decît a primului la concentraţii înalte (peste 5% mol) de catalizator. Nu se constată transesterificare. La adăugarea de acetonă la sistemul acetaldehidă–izopropoxid cantitatea de acetat de izopropil nu creşte. În sistemul acetaldehidă *terţ*-butoxid de aluminiu nu se formează acetat de *terţ*-butil şi nici de izopropil în cazul adăugării de acetonă. Expresia cinetică este:

$v = k$ [acetaldehidă] [izopropoxid de aluminiu]

k avînd valoarea $8{,}7 \cdot 10^{-3}$ l. $mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Se propune un mecanism în care speciile active sînt izopropoxidul asociat (trimer şi tetramer), cu transfer de ion de alcoxid urmat de transfer de hidrură.

Ogata, Y., Kawasaki, A. şi Kishi, I., Tetrahedron, **23**, nr. 2, febr. 1967, p. 825–830.

Cinetica adiţiei acizilor la olefine cu şi fără catalizator de fluorură de bor. Au fost studiate adiţia acidului trifluoracetic la izobutenă şi adiţie, catalizată de fluorură de bor, a acidului acetic la 2-butenă.

Izobutena reacţionează cu uşurinţă cu un exces de acid trifluoracetic în soluţie de biclorură de etilenă, la temperatură obişnuită, formînd trifluoracetat de *terţ*-butil. Viteza de reacţie este dată de expresia: $d[ester]/dt = k\ [acid]^2\ [olefină]$; energia de activare aparentă este de circa 6 kcal/mol. Viteza de adiţie este redusă de prezenţa unor substanţe bazice, ca de exemplu dioxanul. (Autoasociaţia acidului este înlocuită cu asociaţia cu dizolvantul mai bazic.)

Reacţia, catalizată de fluorura de bor, dintre 2-butenă şi acid acetic se desfăşoară cu o viteză dată de expresia: $d[ester]/dt = k\ [acid \cdot BF_3]^2\ [olefină]$, la care trebuie să se ţină seamă de poziţia echilibrului: acid $\cdot\ BF_3$ + acid $\rightleftarrows (acid)_2BF_3$, deoarece numai complexul 1 : 1 este reactiv.

Latrémouille, G. A. şi Eastham, A. M., Can. J. Chem., **45**, nr. 1, ian. 1967, p. 11–16.

Efecte izotopice în reacţiile de transfer de proton

Albery, J. W., Trans. Faraday Soc., **63**, nr. 1, ian. 1967, p. 200–206

CATALIZĂ

Modificarea cu metale a catalizatorilor de fier pentru sinteza amoniacului. Catalizatorii industriali tip GK, conţinînd 1% K_2O, 4% Al_2O_3, 3% CaO, 0,7% SiO_2 sînt modificaţi prin introducere de 0,1–5% CuO, NiO, CoO. Modificarea activităţii catalitice (la 300 şi 1 at în domeniul 350–550°C) corespunde unei variaţii a energiei de expulzare a electronului pentru nichel şi cupru (trecînd printr-un maxim). Un conţinut pînă la 4% cobalt nu modifică activitatea catalizatorului.

Rabina, P. D., Kuzneţov, L. D., Enikeev, E. H. şi Ivanov, M. M., Kinetika i Kataliz, **8**, nr. 1, ian.-febr. 1967, p. 167–171.

Hidruri metalice. Catalizatori de hidrogenare şi izomerizare. 1,3-Butadiena şi 2-pentina sînt hidrogenate selectiv la n-pentene de către hidruri metalice. Vitezele iniţiale de hidrogenare depind de dizolvant şi catalizator în ordinea hidrură de potasiu > hidrură de sodiu > hidrură de magneziu > hidrură de litiu > hidrură de zirconiu > hidrură de titan. În prezenţa hidrurii de sodiu, 1,3-pentadiena este selectiv hidrogenată la n-pentene, fără ca 1,5-hexadiena prezentă să fie redusă. Hidrura de potasiu izomerizează în absenţa hidrogenului ciclooctadienele la cis-biciclo [3.3.0] oct.-2.enă.

Slaugh, L., J. Org. Chem., **32**, nr. 1, ian. 1967, p. 108–113.

Deshidratarea 1-pentanolului şi ciclohexanolului în prezenţa fosfatului de zirconiu. Fosfatul de zirconiu este un catalizator activ de deshidratare al alcoolilor, atingîndu-se conversii de 70% la 350°C la deshidratarea 1-pentanolului. Pe măsura ridicării temperaturii, conţinutul de 1-pentenă, care este circa 10% la 225°C, creşte peste valoarea de echilibru (12%) la 22% la 275°C pentru a atinge concentraţia de echilibru la 325°C. Cis-2-pentena, al cărei conţinut este de circa 42% la 225°C, trece prin valoarea de echilibru (35%) la 275°C şi scade la 20% la 325°C. Deshidratarea ciclohexanolului are loc cu izomerizarea importantă a ciclohexenei la metilciclopentenă.

Şarf, V. Z., Nekrasov, A. S., Nemkova, L. P. şi Freidlin, L. H., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 1, ian. 1967, p. 46–49.

Cromatografia de gaze în cercetările catalitice. Se indică principalele utilizări ale cromatografiei de gaze în cercetările catalitice: analiza calitativă şi cantitativă a produselor proceselor catalitice, radiocromatografia, cercetarea proceselor catalitice în regim cromatografic, studierea proprietăţilor fizico-chimice ale catalizatorilor (izoterme şi călduri de adsorbţie, structura suprafeţei, aciditatea şi activitatea).

Gavrilina, L. I. şi Viahirev, D. A., Usp. Him., **36**, nr. 2, febr. 1967, p. 362–375.

Mecanismul polimerizării α-olefinelor pe catalizatori oxidici

Miesserov, K. G., J. Polymer Sci., **A-1, 4**, nr. 12, dec. 1966, p. 3 047–3 054.

Proprietăţile catalitice ale catalizatorilor de neodim-titan

Filatova, T. N., Tolstopiatova, A. A. şi Balandin A. A., J. Fiz. Him., **41**, nr. 2, febr. 1967, p. 441–445.

PROCESE ŞI APARATE

Reactoare gaz-lichid. 2. Aplicaţii. Se discută problemele teoretice referitoare la difuziunea şi reacţia care se produc simultan în reactoare gaz-lichid, în vederea evaluării eficacităţii talerelor dintr-o coloană. Deoarece cunoştinţele referitoare la aceste probleme sînt încă limitate, au fost efectuate cercetări de laborator pe un reactor proiectat după date pur empirice. După ce sînt discutate problemele şi limitele acestei metode, se trece la prezentarea unor cazuri, mai complicate, de reacţii care decurg în paralel şi consecutiv. În final se analizează absorbţia simultană a H_2S şi CO_2 în soluţii apoase de hidroxid alcalin, ca exemplu din practica industrială.

Bridgwater, J. şi Carberry, J. J., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 2, febr. 1967, p. 217–222.

Viteza minimă de fluidizare pentru sisteme hematit–aer. Pe baza unor cercetări experimentale efectuate în coloane mici, pe sisteme hematit–aer, se propun relaţii pentru calcularea vitezelor la care începe aglomerarea particulelor. Relaţiile propuse pot fi aplicate la proiectarea unei instalaţii cu pat fluidizat, la scară de laborator şi pentru solide avînd densităţi mai mici decît hematitul. În mod general, majoritatea sistemelor catalitice folosite în operaţii în pat fluidizat satisfac această din urmă condiţie.

Singh, B. şi Bhat, G. N., Brit. Chem. Eng., **12**, nr. 2, febr. 1967, p. 242.

Generatorul în cascade. Se descrie un nou sistem de regenerare alcătuit din două camere în care căldura este transmisă între un gaz şi cascade de particule. Cascadele sînt produse de un număr de suprafeţe (rafturi) dispuse de-a lungul a doi pereţi opuşi ai camerelor, astfel încît particulele să cadă alternativ de pe un raft pe altul. În una din camere are loc încălzirea particulelor de către gaze reziduale calde, iar în cealaltă cameră, ele cedează căldura aerului sau unui gaz ce trebuie încălzit. Sistemul propus s-a dovedit adecvat pentru recuperarea căldurii unor gaze de combustie. Încercări în laborator, precum şi într-o instalaţie-pilot (cu înălţimea de 2,5 m, lăţimea de 0,3 m şi secţiunea de 0,3 × 0,37 m²) au arătat că, folosind nisip cu o viteză de cădere de 1 100 g/min şi gaze reziduale cu temperatura de circa 1 000°C, se poate realiza o încălzire a aerului de la circa 20 la 700°C.
Sînt date relaţiile teoretice pentru exprimarea capacităţii fiecărei cascade în parte, precum şi a capacităţii totale pentru o serie de cascade şi se descrie o metodă grafică pentru determinarea acestei capacităţi totale.

Hassett, N. J., Chem. Techn. (Berlin), **19**, nr. 1, ian. 1967, p. 11–17.

Un înregistrator integral electronic şi aplicaţia lui. Utilitatea integratorilor la evaluarea cantitativă a spectrelor în infraroşu şi Raman, a spectrelor de rezonanţă magnetică nucleară, a cromatogramelor de gaze şi altor măsurători este binecunoscută.
În lucrare sînt descrise construcţia şi modul de lucru ale unui înregistrator integral electronic pentru un spectrometru în infraroşu. Datorită registrării neliniare în timp sînt necesare două intrări, dintre care una trebuie să efectueze şi o logaritmare, ceea ce se face cu un potenţiometru de funcţiune special. Pentru verificarea rezultatelor cantitative şi a timpului necesar în cazul diferitelor metode de determinare a suprafeţelor, a fost stabilită oscilaţia pentru CH_2 la decan şi hexadecan în domeniul 810–690 cm^{-1}. S-a constatat că, în timp ce la integrator, evaluarea se face în cîteva minute, la celelalte metode, ea necesită circa 3 ore.

Geppert, G. şi Serfas, O., Chem. Tech. (Berlin), **19**, nr. 1, ian. 1967, p. 35–37.

Funcţionarea unei pompe cu ajutorul unui calculator electronic cu program

Whitman, K., Chem. Eng., **74**, nr. 1, ian. 1967, p. 81–86.

Controlul temperaturii prin admisia unui component rece ca mijloc de a asigura condiţii optime pentru o reacţie exotermă

Fedotov, A. V., Beskov, V. S. şi Slinko, M. G., Kinetika i Kataliz, **8**, nr. 1, ian-febr. 1967, p. 198–202.

Cinetica curgerii dispersiilor. Nota I. Suspensii concentrate de particule rigide

Karnis, A., Goldsmith, H. L. şi Mason, S. G., J. Coll. Interf. Sci., **22**, nr. 6, dec. 1966, p. 531–553.

Un nou aparat pentru distribuţia în contracurent şi cromatografia de gaze

Harrison, I. T., Chem. Ind. (London), nr. 10, 11 mart. 1967, p. 399–400.

COROZIUNE ŞI PROTECŢIE

Rezistenţa la coroziune a titanului în acid clorhidric în prezenţa oxidanţilor. A fost studiată influenţa unor adaosuri de $FeCl_3$, $CuCl_2$ şi HNO_3 ca oxidanţi în cazul coroziunii titanului cu HCl în soluţie 20%. Încercările au arătat că $FeCl_3$ şi $CuCl_2$ protejază titanul în soluţie de acid clorhidric pînă la 80°C numai în fază lichidă, coroziunea fiind puternică în faza de vapori; acidul azotic protejază titanul în soluţie de 20% HCl pînă la temperatura de 100°C atît în faza lichidă cît şi în cea de vapori. Cantităţile optime de oxidanţi variază în limitele 1,5–8,0 g/l $FeCl_3$; 1,0–6,0 g/l $CuCl_2$ şi 0,6–9 g/l HNO_3 pentru temperaturi de 20, 80 şi 100°C, respectiv.

Konstantinova, E. V. şi Spektor, S. I., J. Prikl. Him., **40**, nr. 1, ian. 1967, p. 97–101.

Protecţia contra coroziunii a alamei prin aliere cu arsen. În industria chimică şi petrolieră s-a observat coroziunea intensă a tuburilor de alamă ale condensatoarelor atît pe suprafeţe în contact cu apa de răcire cît şi pe cele în contact cu mediul răcit agresiv. Coroziunea se atribuie după caz, dizolvării locale a zincului urmată de atacarea cuprului, sau acţiunii acidului clorhidric conţinut în faza apoasă care însoţeşte produsul răcit. Pe cale experimentală a fost verificată acţiunea de protecţie contra coroziunii în ambele cazuri menţionate a alierii alamei cu adaosuri de arsen.

Şreider, A. V., J. Prikl. Him., **40**, nr. 1, ian. 1967, p. 190–193.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obţinerea şi determinarea unor proprietăţi ale polimolibdaţilor de calciu hidrataţi. Pentru obţinerea polimolibdaţilor de calciu hidrataţi, nestudiaţi pînă în prezent, s-au folosit soluţii de molibdat de amoniu, cu o concentraţie de 277–280 g/l şi de azotat de calciu 280–443 g/l. S-a lucrat la 20 şi 90°C, folosind un exces de 20% azotat de calciu faţă de compoziţia teoretică a molibdatului preparat, la valori de *p*H cuprinse între 3 şi 6. Corecţia *p*H s-a făcut prin adăugare de acid azotic diluat sau de amoniac. S-au obţinut compuşi de compoziţia: $CaO \cdot 7MoO_3 \cdot 5H_2O$; $CaO \cdot 5MoO_3 \cdot 18H_2O$; $CaO \cdot 4MoO_3 \cdot 6H_2O$; $3CaO \cdot 7MoO_3 \cdot 3H_2O$; $CaO \cdot 3MoO_3 \cdot 3H_2O$; $CaO \cdot 2MoO_3 \cdot 1{,}5H_2O$. Studiul termogravimetric a arătat că toţi polimolibdaţii de calciu hidrataţi se descompun în intervalul de temperaturi pînă la 380°C; prin topirea lor se formează molibdatul de calciu normal, $CaMoO_4$, şi trioxidul de molibden, MoO_3.

Mohosoev, M. V., Batura, Z. E. şi Krivobok, V. I., Neorgan. Materiali, **3**, nr. 1, ian. 1967, p. 133–137.

Prepararea monocristalelor de molibdat de cupru. Molibdatul de cupru s-a preparat prin încălzirea într-un creuzet de platină timp de 60 ore la 650–700°C, a unui amestec echimolecular de CuO şi MoO_3 cu un exces de 1% MoO_3. Surplusul de trioxid de molibden creează o atmosferă favorabilă reacţiei. În timpul sintezei este necesar ca să se prevină impurificarea cu produse organice, care pot reduce molibdenul la valenţe inferioare. Monocristalele de molibdat de cupru ce aderă uşor, formînd frunze ascuţite, s-au obţinut după metoda Bridgman; caracteristicile lor au fost stabilite cu fotometrul Laue.

Kosek, F., Sommer, J. şi Cimpl, Z., Collection Czech. Chem. Commun., **32**, nr. 1, ian. 1967, p. 430–434.

Obţinerea diboranului prin hidrurarea dicloralchilboranilor. Găsirea unor metode noi de sinteză a diboranului prezintă un deosebit interes, acest compus servind drept materie primă în sinteza compuşilor hidrogenaţi ai borului. S-a elaborat o nouă metodă de sinteză a diboranului, bazată pe hidrurarea legăturii B–C a dicloralchilboranilor cu hidrogen

la presiuni de 150—200 atm şi la temperaturi de 320—340°C. În aceste condiţii, s-au obţinut randamente ridicate în diboran (pînă la 74%). Reacţia este favorizată prin prezenţa cărbunilor activaţi, care au rol de catalizator de mare activitate.

Gorbunov, A. I. şi Soloviev, G. S., J. Neorg. Him., **12**, nr. 1, ian. 1967, p. 3—7.

Relativ la compuşii $Hg_3As_2J_4$ şi $Hg_3P_2J_4$. Prin încălzirea unui amestec de Hg_2J_2, HgJ_2 în exces şi arsen sau fosfor roşu, la temperaturi de 210—230°C, se obţin compuşii cu formula $Hg_3As_2J_4$ de culoare roşie-violetă şi, corespunzător, $Hg_3P_2J_4$ de culoare galbenă. Compuşii obţinuţi sînt rezistenţi la acţiunea acizilor, dar sînt descompuşi de baze. S-au determinat parametrii de reţea ai celor doi compuşi.

Puff, H. şi Blunck, P., Z. Anorg. Allg. Chem., **349**, nr. 1—2, ian. 1967, p. 39—44.

Cristalochimia sulfaţilor

Smirnova, N. L., Akimova, N. V. şi Belov, V. N., J. Strukt. Him., **8**, nr. 1, ian.-febr. 1967, p. 80—84.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Direcţiile progresului tehnic în producţia de amoniac. Cel mai caracteristic aspect al producţiei moderne de amoniac îl constituie obţinerea gazelor de sinteză brute din combustibili gazoşi şi lichizi sub o presiune de cîteva zeci de atmosfere. Procedee aplicate pentru purificarea gazelor de sinteză de sulf, oxigen şi bioxid de carbon au un rol decisiv în actualele procedee. Scăderea costurilor de producţie în industria amoniacului se datoreşte construirii de unităţi foarte mari, îmbunătăţirii compresoarelor şi raţionalizării schemelor energice. Se dau date comparative asupra producţiei de amoniac în uzinele din R. P. Polonă.

Sobolewski, L., Przemysl. Chem., **46**, nr. 1, ian. 1967, p. 13—18.

Perspective noi în tehnologia acidului azotic. S-a elaborat o nouă tehnologie de obţinere a acidului azotic, bazată pe faptul că în cazul distilării selective a oxidului de azot din amestecuri lichide de bioxid de azot şi apă, se pot atinge concentraţii de acid azotic care depăşesc cu mult concentraţia amestecului azeotrop (68% HNO_3). Se dau schemele de principiu ale tehnologiei elaborate, care va putea aduce îmbunătăţiri substanţiale în industria acidului azotic.

Janiczek, W., Blasiak, E., Karolewiez, S. şi Gajewski, A., Przemysl. Chem., **46**, nr. 1, ian. 1967, p. 28—31.

Progresul chimiei bioxidului de clor. Sînt trecute în revistă şi comentate diferitele metode de sinteză şi preparare a bioxidului de clor, ca şi proprietăţile sale fizice şi chimice. Sînt prezentate o serie de aplicaţii industriale ale bioxidului de clor, cum ar fi: tratarea apelor, a alimentelor, a textilelor, a pielii, a pastei de la fabricarea hîrtiei etc.
De asemenea se precizează sensibilitatea şi utilizarea diverselor tehnici analitice pentru dozarea ClO_2.

Masschelein, W., Chim. Ind. (Paris), **97**, nr. 1, ian. 1967, p. 49—61.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Obţinerea cuprului electrolitic din soluţii diluate. S-a pus la punct un procedeu electrolitic de regenerare a cuprului din soluţii sulfurice provenite din procesul de decapare al cuprului şi aliajelor pe bază de cupru. S-au folosit soluţii cu 5 g/l Cu şi 10% H_2SO_4, impurificate cu zinc, mangan şi fier, stabilindu-se parametrii de electroliză optimi pentru cazul fiecărei impurităţi în parte şi pentru soluţii care conţin concomitent diferite impurităţi. După separarea metalelor, soluţiile acide de la decapare se recirculă în proces.

Zitnansky, B., Chem. Průmysl., **17 (42)**, nr. 1, ian. 1967, p. 12—15

Obţinerea cementului de bismut decuprat din concentrate cuproase. Concentratele cuproase cu bismut, de compoziţia: 11% Cu, 0,45% Bi, 0,40 % Mo, 0,43% WO_3, 35% Fe, 0,37% As au fost prelucrate prin leşiere în contracurent cu soluţii de acid clorhidric, la $pH = 4$, timp de o oră, la o temperatură de 70—80°C.
Din soluţia rezultată s-au cementat bismutul, molibdenul şi cuprul cu şpan de fier. Din cement s-a îndepărtat molibdenul cu o soluţie de carbonat de sodiu şi apoi cuprul cu o soluţie amoniacală, rezultînd un cement rezidual bogat în bismut şi cu un conţinut sub 1% cupru.

Gulevitskaia, I. A. şi Epştein, L. A., Ţvetn. Met, **40**, nr. 1, ian. 1967, p. 49—51.

Extracţia reniului din soluţii sulfurice cu dizolvanţi organici. S-a cercetat extracţia reniului din soluţiile deşeu provenite din hidrometalurgia molibdenului şi a cuprului. Soluţiile sulfurice, cu un conţinut de 10—500 mg/l Re, s-au prelucrat prin extracţie cu alcool izoamilic, tributilfosfat şi tri-*n*-octilamină. Toţi dizolvanţii enumeraţi prezintă o capacitate ridicată de extracţie faţă de acidul renic, $HReO_4$, în intervalul de concentraţii de 5 pînă la 40% H_2SO_4. Eficacitatea cea mai ridicată s-a constatat în cazul trioctilaminei.

Zelikman, A. N. şi Drăgan, L., J. Neorgan. Him., **12**, nr. 1, ian. 1967, p. 261—268.

SUBSTANŢE PURE—SEMICONDUCTOARE

Fosfura de bor. Fosfura de bor, BP, compus din clasa III—V, prezintă interes ca material semiconductor. Sinteza fosfurii de bor a fost realizată la temperatura de 1 200°C prin descompunerea $LiBH_4$ în curent de PH_3. Fosfura de litiu, Li_3P, formată simultan, se îndepărtează prin spălare cu soluţii diluate de acizi. La temperatura de 1 400°C, se obţine fosfura de bor în cristale aciculare galbene, de duritate apropiată de a carburii de siliciu. Fosfura de bor se poate obţine de asemenea prin reacţia de transport între sulfura de bor şi fosfor:

$$B_2S_3 + 2P \rightarrow 2BP + 3S,$$

efectuată la 1 200—1 400°C. Au fost determinate caracteristicile termodinamice şi fotoelectrice ale fosfurii de bor.

Kishio, W., Z. Anorg. Allg. Chem., **349**, nr. 3—4, ian. 1967, p. 151—157.

Rolul realizării configuraţiilor electronice stabile la formarea proprietăţilor semiconductoare ale elementelor şi compuşilor chimici. O condiţie obligatorie pentru apariţia proprietăţilor de semiconductor la elemente şi compuşi de orice tip (între metale de tranziţie cu nemetale şi semimetale, compuşii nemetalelor cu semimetalele) o constituie ponderea statistică ridicată şi stabilitatea energetică a configuraţiilor electronice stabile, formate de către electronii de valenţă localizaţi ai atomilor. Deoarece condiţii analoge sînt necesare (dar nu şi suficiente) pentru apariţia supraconductibilităţii, în modul acesta se explică de ce la o anumită stare a electronilor de valenţă nelocalizaţi, unele substanţe pot fi simultan semi- şi supraconductoare.

Samsonov, G. V., Neorg. Materiali, **3**, nr. 1, ian. 1967, p. 17—25.

Metodele de determinare a gradientelor de temperatură axiale în apropierea frontului de cristalizare în timpul creşterii monocristalelor prin metoda Ceohralski

Şaşkov, I. M. şi Grişin, V. P., Neorg. Materiali, **3**, nr. 1, ian. 1967, p. 4—7.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Amestecuri de granule sau produse amonizate granulate. Se efectuează o analiză economică a celor două posibilităţi de fabricare a îngrăşămintelor: amestecarea granulelor de produse finite sau granularea pulpelor amonizate în fabrici integrate, ţinîndu-se seamă de calitatea produselor, flexibilitatea în fabricaţie şi formulare, cheltuielile de aplicare. O analiză a preţului de cost pentru sorturile 12-12-12 şi 15-15-15 fabricate prin cele două procedee arată că amestecarea granulelor este un procedeu mai avantajos, realizîndu-se economii de 9—12% la preţul de cost.

Marburger, G., Farm. Chem., **129**, nr. 12, dec. 1966, p. 58—62.

Înlocuirea îngrăşămintelor granulate cu îngrăşăminte lichide. Se discută metodele de fabricare a îngrăşămintelor mixte lichide şi modul cum acestea au evoluat. În momentul de faţă se aplică două procedee cunoscute în general

sub numele de «amestec cald» şi «amestec rece». Primul procedeu, mai vechi, constă în neutralizarea acidului ortofosforic sau superfosforic — termic sau pe cale umedă — cu amoniac, cu îndepărtarea căldurii de reacţie. Înlăturarea depunerilor formate în acidul ortofosforic pe cale umedă s-a realizat prin utilizarea acidului superfosforic care «blochează» fierul şi aluminiul sub formă de chelaţi.
Cel de-al doilea procedeu constă în amestecarea la rece a soluţiilor de îngrăşăminte obţinute în fabrici diferite.
Creşterea conţinutului de substanţă activă s-a realizat prin fabricarea îngrăşămintelor lichide în suspensie, soluţii care conţin săruri nedizolvate menţionate în suspensie folosind diverşi agenţi, ca de exemplu atapulgit. În continuare se arată condiţiile de realizare a acestora şi proprietăţile pe care trebuie să le prezinte.

Slack, V. A. şi Achorn, P. F., Farm. Chem, **129**, nr. 12, dec. 1966, p. 26–31, 86.

Rentabilitatea folosirii apei amoniacale pentru industria chimică, agricultură şi economie naţională. Din punctul de vedere al eficacităţii ca îngrăşământ, apele amoniacale sînt echivalente cu îngrăşămintele azotoase solide, investiţiile pe care le necesită (inclusiv transportul) fiind însă cu mult mai reduse. Din experienţa unei serii de ţări a rezultat valoarea sensibil mai scăzută a costurilor de producţie pentru îngrăşăminte lichide, comparativ cu cele solide. Se dau date comparative referitor la aspectele economice legate de folosirea îngrăşămintelor lichide.

Sadowski, W. şi Wronka, T., Przemysl Chem., **46**, nr. 1, ian. 1967, p. 18–22.

CHIMIE ORGANICĂ

Obţinerea acidului glioxilic. Acidul glioxilic se obţine din acid maleic, dizolvat în apă şi tratat la 15–25°C cu un mic exces de ozon faţă de cantitatea stoichiometrică calculată după ecuaţia:

$$O_3 + HOOC—CH = CH—COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CHO—COOH + HCOOH + CO_2.$$

Acidul formic şi cea mai mare cantitate de apă sînt distilate la 50°C, sub presiune redusă. Produsul rămas, răcit la temperatura camerei, este un lichid incolor şi vîscos, care, la adăugarea unor cristale de acid glioxilic monohidrat şi amestecare, trece într-o masă cristalină ce se topeşte în domeniul de temperatură 36–55°C. (Acest larg domeniu de topire se atribuie mai mult gradului de hidratare decît impurităţilor.)
Metoda de preparare a acidului glioxilic prin ozonizarea acidului maleic ar putea fi aplicată şi industrial.

Black, T. W. şi Cook, G. A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **5**, nr. 4, dec. 1966, p. 350–361.

O nouă sinteză a izotiocianaţilor alifatici. Prin reacţia aminelor alifatice primare cu sulfură de carbon în eter sau tetrahidrofuran la −10°C se obţin acizi ditiocarbamici din care carbodiimide prezente (diciclohexilcarbodiimidă sau altele) separă hidrogen sulfurat pentru a da direct izotiocianaţi alifatici şi tiouree:

$$R—NH_2 + R'—N = C = N—R' + CS_2 \rightarrow$$
$$R—N = C = S + R'—NH—CS—NH—R'$$

Randamentele sînt între 70 şi 90%. În condiţii similare, în loc de izocianaţi se obţine doar uree.

Jochims, J. C. şi Seeliger, A., Angew. Chem. (Internat. Edit) **6**, nr. 2, febr. 1967, p. 174–175.

O nouă metodă pentru sinteza esterilor benzhidroxamici ai peptidelor şi ai aminoacizilor protejaţi la azot şi utilizarea acestora în sinteza de peptide fără racemizare

Taschner, E., Rzeszotarska, B. şi Lubiewska, L., Chem. Ind. (London), nr. 10, 11 mart. 1967, p. 402–404.

Oxidarea cu acid azotic a polialchilbenzenilor. *p*-Xilenul 2-substituit cu F, Cl sau Br dă la oxidare cu HNO_3 45% amestecuri de acid *p*-toluic 2- şi 3-substituit, în timp ce de la 2-nitro-*p*-xilen nu se obţine decît acid 3-nitro-*p*-toluic. La oxidarea în aceleaşi condiţii a *m*-xilenului 4-substituit cu F, Cl, Br, NO_2 se obţine doar acid *m*-toluic 4-substituit, după 20 ore de reacţie începînd să se formeze şi acid izoftalic 4-substituit. La reducerea timpului de oxidare, cantitatea de produs 2-substituit scade faţă de produsul 3-substituit.

Crandall, E. W., Beasley, R., Lambing, L. L. şi Moriconi R., J. Org. Chem., **32**, nr. 1, ian. 1967, p. 134–136.

Oxidarea acetaldehidei la acid acetic într-un reactor cu stropire

Balakrishnan, V., Rajinder K. şi Kuloor, N. R., Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., **6**, nr. 1, ian. 1967, p. 139–145.

Oxidarea ε-caprolactamei cu aer şi transformarea termică a produselor de oxidare

Rieche, A. şi Schön, W., Kunststoffe, **57**, nr. 1, ian. 1967, p. 49–52.

Inhibarea antioxidantă cu fenoli substituiţi. Eficacitatea antioxidantă ca funcţie de structură şi reactivitate. Pentru lămurirea relaţiei dintre structura moleculară, reactivitate chimică şi eficacitate antioxidantă a unor fenoli s-au măsurat perioadele de inducţie conferite de un număr de fenoli substituiţi în soluţii 0,002 m în cumen, la 126,5°C, şi în α-metilstiren, la 81,0°C. La ambele sisteme, eficacităţile antioxidante sînt în concordanţă cu potenţialele de oxidare de semiundă polarografice ale fenolilor, precum şi cu suma constantelor substituenţilor electrofili. Corelaţia, aparent generală, între eficacitatea antioxidantă fenolică şi suma constantelor substituenţilor electrofili face posibilă prezicerea eficacităţii antioxidante după structura chimică.

Loyd, W. G., Zimmerman, R. G. şi Dietzler, A. J. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **5**, nr. 4, dec. 1966, p. 326–330.

Reacţia catalitică a nitrobenzenului cu hidrocarburile. La temperaturi de circa 370–380°C şi viteze volumice de 0,3–0,35 h^{-1}, nitrobenzenul reacţionează cu hidrocarburile în prezenţa catalizatorilor Cu/Al_2O_3, GIAP-3-6 N, AP-56, B-3. Lucrînd cu n-hexan, ciclohexan, ciclohexenă se obţin randamente în catalizat de 88–96%. Randamentul în anilină atinge 97%, la conversii între 30 şi 70%. Fracţiunea hidrocarbonată a catalizatorului conţine hidrocarburi aromatice (de la 6% la n-hexan, la 69% la ciclohexan), cicloparafine, parafine şi nesaturate (1–1,5% la n-hexan).

Kozlov, N. S. şi Matveeva, N. K., Dokl. Akad. Nauk SSSR, **172**, nr. 3, ian. 1967, p. 600–602.

Un nou mecanism pentru piroliza acetilenei la hidrocarburi aromatice

Fields, E. K. şi Meyerson, S., Tetrahedron Letters, nr. 6, febr. 1967, p. 571–575.

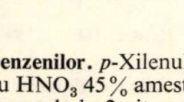
Dehidrohalogenarea unor compuşi β-clorpropilalchilciclohexanici. A fost studiată acţiunea soluţiilor alcoolice de hidroxizi alcalini asupra alchilcloroprpilciclohexanilor obţinuţi prin condensarea propenei cu hidrocarburile alchilmonoclorciclohexanice. Încercările au stabilit că soluţia alcoolică de hidroxid alcalin la temperatura de 90–100°C, raportul molar dintre hidroxidul alcalin şi clorură fiind de 1,2:1, şi durata încercării de 6–8 ore rupe acid clorhidric din compusul clorurat şi duce la formarea unor hidrocarburi nesaturate. Prin spectroscopie în infraroşu a fost studiată compoziţia pe izomeri a produselor de dehidroclorurare, constatîndu-se că predomină compuşii cu frecvenţa de 813–821 cm^{-1}.

Ahmedov, Ş. T., Sadîhov, Ş. G., Mamedov, E. K. ş.a., Azerb. Neft. Hoz., **46**, nr. 1, ian. 1967, p. 36–38.

Clorurarea electrofilă cu clorură de sulfuril

Bolton, R., De La Mare, P. B. D. şi Suzuki, H., Rec. Trav. Chim., **85**, nr. 11–12, noiemb.-dec. 1966, p. 1 206–1 210.

Polimerizarea alcalină a 6-caprolactamei. XXIV. N-Carbamilcaprolactama ca activator al polimerizării alcaline a caprolactamei. S-au obţinut o serie de compuşi N'-substituiţi ai carbamilcaprolactamei de forma



şi s-a examinat efectul de activare a acestora asupra polimerizării alcaline a caprolactamei la 60°C. Structura compuşilor studiaţi influenţează gradul de polimerizare, care descreşte astfel $R = C_4H_9$, $C_6H_5CH_2 > p\text{-}CH_3O—C_6H_4 > C_6H_5 > p\text{-}CN—C_6H_4 > p\text{-}NO_2—C_6H_4$. Aceasta se explică prin

creşterea acidităţii azotului din grupa carbamoil. Hidroliza alcalină, creşte în sensul arătat.

Stehliček, J., Gehrke, K. şi Šebenda, J., Collection Czech. Chem. Commun., **32**, nr. 1, ian. 1966, p. 370–381.

Proprietăţile şi utilizarea hexametilfosforitriamidei. După ce sînt trecute în revistă proprietăţile generale ale HMPT, sînt prezentate posibilităţile de utilizare deosebite ale acestui dizolvant dipolar în sectoare foarte diverse: trecerea în soluţie a macromoleculelor, accelerarea numeroaselor reacţii din cauza caracterului său bazic pronunţat, acţiunea sa de cocatalizator de polimerizare etc.

Robert L., Chim. Ind. (Paris), **97**, nr. 3, febr. 1967, p. 337–345.

Compuşi organosilicici. L. Piroliza fenildimetilsilanului. S-a studiat piroliza fenildimetilsilanului într-un cuptor cu flux continuu la 603°C în atmosferă de azot. Produsele de piroliză după condensare au fost studiate cu ajutorul cromatografiei de gaze.
Au fost identificaţi următorii compuşi: difenildimetilsilanul, 9,9'-dimetil-3-silafluorenul şi polimerii acestora, precum şi benzenul şi toluenul. Pentru comparaţie s-a studiat şi cinetica descompunerii *p*-tolildimetilsilanului. Pe baza rezultatelor obţinute s-a explicat mecanismul de piroliză prin radicali în lanţ.

Mares, F. şi Chvalovsky, Collection Czech. Chem. Commun., **32**, nr. 1, ian. 1967, p. 382–392.

Compuşi alchinil-litici din reacţia 1-alchenelor cu litiu

Skinner, D. L., Peterson, D. J. şi Logan, T. T., J. Org. Chem., **32**, nr. 1, ian. 1967, p. 105–108.

PETROCHIMIE

Oxidarea parţială a metanului la presiuni înalte. S-a cercetat efectul acţiunii presiunilor înalte asupra oxidării parţiale a metanului. Sînt descrise coloanele de sinteză la scară-pilot pentru presiuni pînă la 14 000 at şi temperaturi pînă la 450°C, precum şi instalaţiile pentru comprimarea gazelor pentru aceste presiuni. Pe aceste instalaţii au fost studiate influenţa raportului dintre reactanţi, timpului de contact şi a presiunii şi temperaturii, asupra randamentului în metanol şi în alte produse de oxidare. S-a ajuns la concluzia că prin creşterea presiunii se îmbunătăţeşte gradul de conversie a metanului la metanol.

Lott, J. L. şi Spliepcevich, C. M., Ind. Eng. Chem., Process. Design Develop., **6**, nr. 1, ian. 1967, p. 67–74.

Obţinerea diviniltoluenilor prin alchilarea toluenului cu etilenă pe silicaţi de aluminiu sintetici, urmată de dehidrogenarea dietiltoluenilor obţinuţi. Cercetarea alchilării toluenului cu etilenă sub presiune a fost efectuată în prezenţa unor silicaţi de aluminiu sintetici, scoţîndu-se la iveală condiţiile optime. Cel mai mare randament de dietiltoluen s-a obţinut la temperatura de 300°C, materia primă fiind introdusă cu o viteză volumică de 1 h^{-1}, la presiune de 25 at, raportul dintre componenţi fiind de 1 : 1. În condiţiile optime, randamentul de dietiltolueni a fost de 15,3 şi 27,9%, cel de etiltolueni de 25,2 şi 46%, iar cel de polietilglicoli de 6,5 şi 11,8%, respectiv, faţă de materia primă introdusă şi intrată în reacţie. Din produsele de dehidrogenare au fost obţinute fracţiuni cu conţinut de pînă la 70% diviniltolueni.

Ismailov, R. G., Aliev, S. M., Mamedaliev, G. M., Guseinov, N. I. şi Veşirov, Ş. S., Azerb. Neft. Hoz., **46**, nr. 1, ian. 1967, p. 34–36.

Un nou procedeu pentru recuperarea butadienei şi a izoprenului la cracarea benzinei pentru etilenă. Cantitatea cea mai mare de etilenă produsă în Europa se obţine prin piroliza benzinei sau a ţiţeiului. Fracţiunile recuperate de la distilarea produselor rezultate prin piroliză conţin hidrocarburi C_4 şi C_5, ele constituie o importantă sursă de butadienă şi izopren care nu pot fi izolate însă prin tehnicile obişnuite de distilare. Cercetările efectuate pentru găsirea unor procedee economice de separare a butadienei şi a izoprenului din aceste fracţiuni au dus la concluzia că N-metilpirolidona în soluţie apoasă constituie un dizolvant selectiv corespunzător. Rezistenţa bună a N-metilpirolidonei la căldură şi la hidroliză, punctul de fierbere relativ ridicat şi faptul că acest produs nu formează cu apa un amestec azeotrop constituie împreună calităţile sale selective în dizolvarea diolefinelor.

Kroeper, H. şi Weitz, H. M., Oil Gas J. **65**, nr. 2, ian. 1967, p. 98–104.

Propena. Sînt prezentate principalele procedee de obţinere a propenei, recuperarea ei din unităţile de cracare termică şi catalitică, cracarea propanului şi a hidrocarburilor mai grele la etilenă, precum şi produsele care în tehnologia fabricării lor au la bază propena (izopropanol, propilenoxid, acrilonitril, polipropenă, cumen etc.).

Stobaugh, R., Petrol. Refiner, **46**, nr. 1, ian. 1967, p. 143–152.

Mecanismul dimerizării olefinelor sub acţiunea sistemului catalitic tip $R_2AlCl + (R'COO)_2Ni$

Feldblum, V. S. şi Obescealova, N. V., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **172**, nr. 2, ian. 1967, p. 368–370.

Viscozitatea diferitelor grupe de hidrocarburi şi compoziţia acestora

Agaeva, R. A., Kuliev, R. Ş., Kevorkova, I. S. şi Anisimova, A. M., Azerb. Neft. Hoz., **46**, nr. 1, ian. 1967, p. 38–40.

Compoziţia substanţelor saponificabile secundare obţinute la fabricarea acizilor graşi sintetici

Moskvina, G. I. şi Volkova, L. D., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 1, ian. 1967, p. 20–23.

MEDICAMENTE

Structura myxinei. Sinteza antibioticului myxina porneşte de la 1,6-dimetoxifenazina, care, oxidată cu acid *m*-clorperbenzoic în benzen, duce la un amestec de 1,6-dimetoxifenazin-5-oxid şi 1,6-dimetoxifenazin-5,10-dioxid. Demetilarea parţială a ultimului cu clorură de aluminiu în eter duce la 6-metoxi-1-fenazinol-5,10-dioxid, identic cu myxina. Mai există şi alte căi de sinteză (de la antibioticul iodinina, de la 1,6-dimetoxifenazin-5-oxid, prin demetilare urmată de oxidare).

Weigele, M. şi Leimgruber, W., Tetrahedron Letters, nr. 8, febr. 1967, p. 715–718.

Studii în seria imidazolilor. III. Sinteza unor 7,8-dialchilpurine. În vederea obţinerii de noi substanţe citostatice, se sintetizează cîteva 7,8-dialchilpurine noi, plecînd de la o serie de 5-clor-1,2-dialchilimidazoli.
Aceste 7,8-dialchilxantine au fost sintetizate prin tratarea 4-amino-1,2-dialchilimidazol-5-carboxamidelor cu cloroformiat de etil în dioxan şi ciclizarea produsului prin încălzirea în morfolină.
S-au mai preparat 7,8-dialchil-6-mercaptopurine prin acţiunea pentasulfurii de fosfor asupra 7,8-dialchilhipoxantinei corespunzătoare.

Trout, G. E. şi Levy, P. R., Rec. Trav. Chim., **85**, nr. 11–12, noiemb.-dec. 1966, p. 1 254–1 258.

Sinteza unor metaboliţi ai vitaminei B_6; studiul RMN al tautomeriei ciclu-catenă

Paul, B. şi Korytnyk, W., Chem. Ind. (London) nr. 6, 11 febr. 1967, p. 230–232.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Carbamaţi marcaţi. Sinteza O(metilcarbamil)oximei-^{14}C-2-metil-2(metiltio)-propionaldehidei. S-a pus la punct sinteza O (metilcarbamil) oximei-2-metil-2 (metiltio)-propionaldehidei (Temik) cu ^{14}C în trei poziţii diferite în molecula. Ea constă în: obţinerea S-metil-^{14}C-Temik, din reacţia dintre metil-^{14}C- mercaptan cu dimerul 2-clor-2-metil-1-nitrozopropan; prepararea N-metil-^{14}C-Temik rezultat din reacţia aldehidoximei cu metil-^{14}C-izocianat, acesta din urmă fiind obţinut după o metodă nouă. Produsul finit Temik-sulfoxid rezultă la oxidarea cu peroxiacizi a produsului Temik.

Bartley, J. W., Heywood, L. D., Steele, N. E. T. şi Skraba, J. W., J. Agr. Food. Chem., **14**, nr. 6, noiemb-dec. 1966, p. 605–607.

Metabolismul oximei O(metilcarbamil)-2-metil-2-(metiltio)-propionaldehidei în plante şi insecte. Metabolismul insecticidului sistemic (Temik) a fost cercetat la

bumbac şi fluturi de casă, folosind cromatografia în strat subţire. Produsul Temik este oxidat uşor şi complet la derivatul său sulfoxidic în 4—9 zile la temperatură moderată. Temik-sulfoxidul, care este un inhibitor mult mai activ pentru colinesterază şi se oxidează greu la Temik-sulfone, este cel care produce o activitate sistematică persistentă. El hidrolizează cu formare de oximă care este produsul principal de degradare al acestuia în plantele de bumbac.
Metabolismul este identic şi în cazul fluturilor de casă.

Metcal, F. L. R., Fukuto, R. T., Collins, C., Borck, K., Burk, J., Reynolds, T. H. şi Osman, F. M., J. Agr. Food Chem., **14**, nr. 6, noiemb.-dec. 1966, p. 579—584.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Tendinţe de schimbare în necesarul de emulgatori. Dezvoltarea fabricării produselor chimice folosite în agricultură ca substanţe fitofarmaceutice şi, în special, a produselor organofosforice şi clorurate, precum şi progresele realizate în utilizarea unor noi metode de aplicare a ierbicidelor şi pesticidelor au pus problema studierii unor noi emulgatori şi agenţi de umezire. La perechile armonizate, s-a adăugat sistemul cu trei emulgatori care a dat rezultate bune în cazurile citate. Dintre factorii care influenţează stabilitatea emulsiei, cel mai important este duritatea apei şi mai ales raportul între sărurile de calciu şi magneziu. Prezenţa simultană a clorurii de calciu şi a sulfatului de magneziu stabilizează cel mai bine emulsia.
S-a studiat influenţa proporţiilor de emulgator Sponta 232 şi 234 şi a durităţii apei asupra emulsiei de metilparation dizolvat în xilen.

Turner, T. W., Farm Chem **129**, nr. 12, dec. 1966, p. 38—42.

Utilizarea în practică a agenţilor activi de suprafaţă

Püschel, F., Tenside, **4**, nr. 1, ian. 1967, p. 1—8.

MATERIALE PLASTICE ŞI FIBRE SINTETICE

Polimerizarea monomerilor activaţi chimic. Se discută principalele aspecte ale polimerizării unor monomeri activaţi chimic prin efect intramolecular (redistribuirea densităţii de electroni în legăturile interne ale monomerului sub acţiunea mediului) şi efect intermolecular (modificarea caracterului legăturilor intermoleculare). Din prima categorie fac parte polimerizarea N-carboxianhidridelor, 4-vinilpiridinei N-substituite, dicetenei. Prin efect intermolecular este activat acidul *p*-metacrililoxibenzoic în prezenţa acidului *p*-cetiloxibenzoic. La unii monomeri are loc o activare prin ambele efecte (2-metil-5-vinilpiridina), ca şi în cazul polimerizării în matriţe.

Kabanov, V. A., Usp. Him., **36**, nr. 2, febr. 1967, p. 217—242.

Studiul sintezei copolimerilor grefaţi ai celulozei. Este trecut în revistă ansamblul tehnicilor utilizabile în vederea obţinerii copolimerilor grefaţi ai celulozei. Au fost studiate două metode de grefare pe cale chimică: una care utilizează descompunerea radicalică a derivaţilor celulozici diazotaţi şi care este încă în studiu, şi alta care utilizează sistemul redox ioni cerici — ioni ceroşi. Lucrările în vederea dezvoltării celui de-al doilea procedeu au fost conduse pe două direcţii: grefajul în faza lichidă şi cel în fază de vapori.

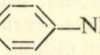
Maréchal, E., Cuvelier, G. şi Wattiez, D., Chim. Ind. (Paris), **97**, nr. 1, ian. 1967, p. 19—25.

Determinarea stereoregularităţii policlorurii de vinil şi dependenţa ei de temperatura de polimerizare determinată prin rezonanţă magnetică nucleară. S-au studiat spectrele RMN ale policlorurii de vinil obţinute prin polimerizarea în soluţie de ciclohexan, folosind azoizobutironitrilul sau radiaţiile γ drept iniţiatori. S-a observat o creştere a proporţiei de polimer sindiotactic cu creşterea temperaturii de polimerizare.

Bovey, F. A., Hood, F. P., Anderson, E. W. şi Kornegay, R. L., J. Chem. Phys., **71**, nr. 2, ian. 1967, p. 312—316.

Reticularea polipropenei. Polipropena atactică cu masa moleculară 70 500 şi izotactică (Propathene HWE 24) sub formă de filme de 50—270 μ au fost reticulate, după gonflare în soluţii de acrilat de alil în benzofenonă, prin iradiere cu lumină ultravioletă. Reticularea are loc doar în prezenţa acrilatului de alil, la care ambele duble legături reacţionează. Fiecare moleculă de acrilat de alil realizează o legătură de reţea, compuşii monofuncţionali, ca acetatul de alil, nefiind agenţi de reticulare.

Hatton, J. R., Jackson, J. B. şi Miller, R. G., J. Polymer, **8**, nr. 1, ian. 1967, p. 41—46.

Termostabilizarea poliamidelor cu ajutorul inhibitorilor fenolici. În urma încercărilor s-a constatat că inhibitorii fenolici pot fi termostabilizatori eficienţi pentru poliamide, în special pentru policaproamide. Eficienţa derivaţilor fenolici depinde de structura lor. S-a constatat că putere mare de inhibiţie au inhibitorii fenolici care conţin grupa OH—  —NH—. Stabilizatorii care conţin această grupă cu poziţia OH situată în orto faţă de grupa NH sînt termostabilizatori mai slabi sau nu au nici un fel de efect, în comparaţie cu stabilizatorii cu aceeaşi compoziţie, însă în care grupa OH este situată în poziţia para faţă de grupa NH. Cea mai bună eficienţă o are N-benzoil-n-aminofenolul.

Pleşakov, M. G., Smirnova, G. P. şi Merkurieva, E. V., Him. Volokna, nr. 1, 1967, p. 26—28.

Polimerizarea acrilonitrilului în soluţie catalizată de trietiltioizopropoxialuminat de sodiu : poliacrilonitril cu înaltă regularitate structurală. Prin reacţia $NaAlEt_4$ (din Na şi $AlEt_3$) cu RSH ($R = i—C_3H_7$) se obţine $NaAlEt_3SR$, catalizator activ chiar la —78°C pentru polimerizarea acrilonitrilului la polimeri cu grad de polimerizare mare, cu conversii înalte, printr-un proces asemănător polimerizării anionice, ducînd la polimeri vii. Polimerul prezintă solubilitate mai scăzută, punct de topire mai înalt şi viteză de cristalizare superioară produsului obţinut prin radicali liberi. El nu conţine impurităţi structurale, nu prezintă fluorescenţă în soluţii diluate şi nu are maxim de absorbţie la 265 nm, avînd o structură regulată.

Chiang, R., Rhodes, J. H. şi Evans, R. A., J. Polymer Sci., A-1, **4** nr. 12, dec. 1966, p. 3 089—3 099.

Polietilentereftalatul cristalizat, un nou material cu aplicaţii tehnice. Pînă în prezent polietilentereftalatul nu era utilizat decît sub formă de fibre (Tergal, Diolen, Trevira) sau sub formă de folii (Hostaphan). Cercetări recente au dovedit că prin răcirea lentă a masei topite de polietilentereftalat, de exemplu după extruderea produselor semifinisate cu pereţi groşi sau după injectarea în forme încălzite la temperatur mai mari de 100°C, se obţine un material cristalin cu duritate mare, cu rezistenţă mecanică foarte bună şi care nu absoarbe practic deloc apă. Polietilentereftalatul cristalizat are proprietăţi constante şi o stabilitate dimensională bună. Acest material, cu punct de topire 265°C, poate fi cu uşurinţă prelucrat. Sînt indicate proprietăţile şi posibilităţile de utilizare a acestui material.

Pfluger, R., Kunststoffe, **57**, nr. 1, ian. 1967, p. 31—37.

Vitezele de uscare şi oxidare la răşini alchilice modificate cu acid linoleic. Cu ajutorul unei tehnici de absorbţie de oxigen a fost studiată viteza reacţiei de oxidare pe răşini alchidice obţinute din glicerină, anhidridă ftalică şi acid linoleic (în raporturi molare 1 :1 :0,4). S-a constatat o accelerare a vitezei de absorbţie a oxigenului cînd masa moleculară a esterului polimer este mărită înainte ca acesta să fie expus procesului de formare de peliculă indus prin oxidare.

În etapa finală a procesului de oxidare prin radicali liberi se pare că are loc o limitare a difuziunii oxigenului, care poate fi explicată în lumina teoriei gelifierii.

Bobalek, E. G., Moore, E. R. şi Sheldon, J. R., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 5, nr. 4, dec., 1967, p. 323–325.

Studierea procesului de termostabilizare a fibrelor policaproamidice. Au fost făcute încercări cu fibre policaproamidice avînd un număr cunoscut de legături chimice intermoleculare pentru mărirea rezistenţei polimerului faţă de descompunerea termooxidantă. S-a constatat că prezenţa în fibra poliamidică a legăturilor chimice intermoleculare contribuie la mărirea stabilităţii faţă de acţiunea distructivă termooxidantă. Se consideră că în cazul acţiunii termooxidante în primul rînd se distrug legăturile chimice intermoleculare în urma căreia macromoleculele se menţin într-o mare măsură. Prin urmare, legăturile chimice transversale pot avea rolul de inhibitor al proceselor termooxidante.

Speranskii, A. A.; Pakşver, A. B., Haritonov, V. M., ş.a., Him. Volokna, nr. 1, 1967, p. 31–34.

Obţinerea fibrelor de acetat antimicrobiene. În scopul obţinerii unor fibre chimice cu proprietăţi antimicrobiene, adică cu proprietatea de a opri dezvoltarea sau de a produce distrugerea microorganismelor, au fost efectuate cercetări cu fibre de acetat. S-a constatat că este posibil să se obţină fibre cu astfel de proprietăţi prin adăugarea unor cantităţi mici de hexaclorofen în soluţia de acetilceluloză pentru filare în procesul de formare a firelor după metoda uscată. Efectul antimicrobian condiţionat de adăugarea de hexaclorofen se menţine după repetate spălări.

Virnik, A. D., Snejko, D. L., Rogovin, Z. A. ş.a., Him. Volokna, nr. 1, 1967, p. 51–52.

ELASTOMERI

Homo- şi copolimerizarea stereoregulată a butadienei. Se studiază prepararea homopolimerilor butadienei în prezenţa cobaltului şi vanadiului sub formă de catalizatori de tip Ziegler şi influenţa apei asupra sistemului de reacţie. Se descrie prepararea copolimerilor butadienei cu izoprenul, 1,3-pentadiena şi stirenul şi se analizează proprietăţile tehnice ale polimerilor.
În timp ce homopolimerii au o structură sterică uniformă, în copolimeri, butadiena este introdusă mai puţin regulat. Numai în cazul catalizatorilor de vanadiu, homo- şi copolimerii conţin butadiena în poziţia 1,4-*trans*.

Weber, H., Schleimer, B. şi Winter, H., Makromol. Chem., **101**, 3 mart. 1967, p. 320–336.

Polimerizarea sulfonei butadienei. La temperaturi sub 60°C, azobisizobutironitrilul (AIBN), butillitiul, tri-n-butilborul, eteratul trifluorurii de bor, catalizatorii Ziegler şi radiaţiile gamma nu polimerizează sulfona butadienei. La temperaturi mai înalte, AIBN şi tri-n-butilborul polimerizează sulfona butadienei la elastomeri albi, insolubili în dizolvanţi organici; compoziţia polimerilor este independentă de concentraţiile de monomer şi iniţiator şi de timpul de reacţie. Conţinutul în sulf scade cu temperatura de reacţie, formula brută la 80°C fiind $(C_4H_6)_{1,55} \cdot SO_2$, iar la 140°C $(C_4H_6)_{3,14} \cdot SO_2$ Se propune un mecanism de reacţie prin copolimerizarea butadienei şi SO_2 formaţi la descompunerea termică a sulfonei.

Minoura, Y. şi Nakajima, S., J. Polymer Sci, A-1, **4**, nr. 12, dec. 1966, p. 2 929–2 944.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea cantităţilor mici de 2,6-diclor-4-nitroanilină (Dicloran). S-a studiat şi s-a pus la punct o metodă cromatografică în strat subţire de determinare a dicloranului în cantităţi mici prin diazotare. Este o modificare a metodei Kilgore, dimetilformaldehida ca dizolvant pentru probe fiind înlocuită cu acetona, şi Hyamina 10 X cu hidroxidul de potasiu. Metoda este sensibilă (la cantităţi mici) şi rapidă.

Kermit, G. şi Kwang-Suk-Chongh, J. Agr. Food. Chem. **14**, nr. 6, noiemb.-dec. 1966, p. 668–669.

Cercetarea cineticii şi mecanismului de oxidare a hidrocarburilor din benzină în fază gazoasă. VII. Determinarea prin cromatografie de gaze a alchilhidroperoxizilor. Se discută influenţa materialului coloanei, suportului şi fazei staţionare asupra descompunerii hidroperoxizilor de alchil (metil, etil, propil, n-, izo-, terţ-butil) la determinarea lor prin cromatografie de gaze. Se indică drept optimale teflonul şi, eventual, polietilena pentru confecţionarea coloanei, teflonul şi chromosorbul W drept suport şi dinonilftalatul şi dioctil sebacatul ca fază staţionară.

Ewald, H., Ohlmann, G. şi Schirmer, W., Z., Phys. Chem. (Leipzig) **234**, nr. 1–2, ian. 1967.

Metodă de identificare a amestecurilor complexe cu ajutorul cromatografiei de gaze

Saharov, V. M., Leontieva, S. A. şi Lulova, N. I., Him. Tehnol. Topliv i Masel, **12**, nr. 1, ian. 1967, p. 59–62.

Determinarea continuă a conţinutului de hidrogen din hidrocarburi cu ajutorul neutronilor, în practică. Cunoaşterea conţinutului de hidrogen este de deosebit interes la prelucrarea produselor petroliere, în special în instalaţiile de rafinare şi reformare. În general, pentru rezolvarea diferitelor probleme industriale, este de dorit ca acest parametru să fie stabilit în mod continuu. În acest scop, metodele radiometrice pentru determinarea conţinutului de hidrogen s-au dovedit a fi cele mai adecvate, dezavantajele unor erori de analiză fiind compensate de avantajele economiei de timp.
În lucrare se efectuează un studiu comparativ al procedeelor radiometrice cunoscute pentru determinarea conţinutului de hidrogen, insistîndu-se în mod special asupra metodei cu neutroni. Pe bază de încercări experimentale la scară de laborator şi la scară industrială se trage concluzia că această metodă este cea mai adecvată pentru determinarea continuă a hidrogenului. Pe lîngă avantajele cunoscute, construcţia robustă a aparaturii permite determinări sub presiuni mai mari, temperaturi mai ridicate şi chiar în domenii explozibile; erorile de determinare sînt $\leqslant 0{,}15\%$ masice, deci la fel ca la metodele uzuale de combustie.

Johannes, E. şi Jäckel, H., J. Chem. Techn. (Berlin), **19**, nr. 1, ian. 1967, p. 30–34.

Folosirea polielectroliţilor ca indicatori în titrări potenţiometrice. Se propune o metodă care permite transformarea curbelor de titrare potenţiometrică în forme liniare. Ea constă în adăugarea unor poliamide la acizi, înainte de titrare potenţiometrică; ca urmare curba de titrare devine orizontală la punctul ei final, ceea ce permite distingerea acestui punct vizual, chiar în cazul unor acizi foarte diluaţi. Prin alegerea unei poliamide adecvate se poate realiza o coincidenţă perfectă între punctul final de titrare şi punctul de echivalenţă, ceea ce face metoda adecvată pentru cazurile cînd titrarea potenţiometrică este anevoioasă sau chiar nerealizabilă. Se discută comportarea potenţiometrică a unor amestecuri de acid şi poliamidă şi se prezintă rezultatele experimentale obţinute la titrarea unor acizi de diferite concentraţii.

Shatkay, A. şi Ehrlich-Rogozinsky, S., Anal. Chem., **39**, nr. 1, ian. 1967, p. 75–81.

Analiza polarografică continuă a durităţii apei. A fost pusă la punct o metodă polarografică continuă de determinare a durităţii apei, bazată pe reacţia ionilor de calciu şi magneziu cu complexoni. Se dă schema instalaţiei de laborator, care permite efectuarea continuă a determinărilor.

Strafelda, F. şi Stastny, M., Chem. Listy., **61**, nr. 1, ian. 1967, p. 80–87.

Analiza compuşilor organici ultrapuri obţinuţi prin topire zonală. O nouă metodă cantitativă de analiză termodiferenţială

Friedenberg, R. şi Jannke, P. J., Talanta, **14**, nr. 2, febr. 1967. p. 195–202.

Determinarea fluorometrică a microcantităţilor de bor în teraclorura de siliciu de înaltă puritate. A fost pusă la punct o metodă de determinare a borului bazată pe fluorescenţa compuşilor borului cu acidul arseno-2-benzen (1-azo-1′)-2-oxinaftalin-3,6-disulfonic (toron 1) în soluţii de acid sulfuric concentrat. Sensibilitatea metodei este de $3.10^{-8}\%$,

la o eroare medie relativă de ± 40%. Metoda este selectivă, deoarece toronul nu formează combinaţii fluorescente cu alţi ioni.

Righin, V. I. şi Melnicenko, M. N., Zavodsk. Lab. **33**, nr. 1, ian. 1967, p. 3–4.

Determinarea cadmiului metalic, a oxidului de cadmiu şi a seleniului elementar în seleniura de cadmiu. S-a pus la punct o metodă pentru determinarea cadmiului metalic, a oxidului de cadmiu şi a seleniului elementar în seleniura de cadmiu. Determinarea cadmiului şi a seleniului se face prin distilare termică în atmosferă de azot, iar a oxidului de cadmiu — în atmosferă de hidrogen la 520°C. Cadmiul se determină cu ditizona, iar seleniul prin spectrofotometrarea extractului benzenic la 276 mμ. Sensibilitatea determinării este de 0,5 γ/ml extract benzenic pentru cadmiu şi oxid de cadmiu şi de 1γ/ml extract benzenic pentru seleniu.

Tumarov, A. A., Şahverdi, N. M. şi Glazunova, Z. I., Zavodsk. Lab., **33**, nr. 1, ian. 1967, p. 8–10.

Determinarea concentraţiilor joase de acizi halogenţi şi halogeni în fază gazoasă. Îndepărtarea dintr-un amestec de gaze şi estimare cantitativă. Diverşi absorbanţi solizi sînt examinaţi din punctul de vedere al eficienţei şi selectivităţii reţinerii din amestecuri de gaze a acidului clorhidric, a acidului bromhidric şi a amestecurilor brom-acid bromhidric. Cel mai eficient este auramina, care este însă puţin selectivă. Se preferă sistemele carbonat de sodiu-oxină şi carbonat de sodiu-var. Se descrie tehnica de lucru.

Batt, L. şi Cruickshank, F. R., Talanta, **14**, nr. 2, febr. 1967, p. 245–249.

Metoda de determinare a acidului sulfuric în sulfaţi de titan

Blechta, Z. şi Blechta, V., Chem. Prûmysl, **17** (42), nr. 1, ian. 1967, p. 40–42.

APE REZIDUALE

Separarea ionilor de zinc din apele reziduale de la întreprinderile industriale. În urma unor încercări experimentale s-a stabilit că este posibilă separarea ionilor de zinc din apele reziduale industriale prin tratarea succesivă, cu soluţii de sulfură de sodiu, sulfat feros şi sodă caustică, urmată de separarea fazei solide din suspensie prin flotaţie. Datorită solubilităţii mari a sulfurii de zinc în mediu acid, această metodă de tratare este aplicabilă numai în soluţii cu $pH > 4$. În caz că $pH < 4{,}0$, înainte de tratarea cu sulfură de sodiu se face o neutralizare cu sodă caustică, astfel încît pH-ul soluţiei neutralizate să nu fie mai mare de 5,5, întrucît la $pH > 6{,}0$, zincul precipită sub formă de hidroxid.

Skrilev, L. D. şi Mokruşin, S. G., J. Prikl. Him., **40**, nr. 1, ian. 1967, p. 72–76.

Regenerarea soluţiilor reziduale de la decaparea oţelului cu acid clorhidric. Se descrie un nou procedeu de regenerare a soluţiilor reziduale de la decaparea oţelului cu acid clorhidric. Soluţiile constituiau pînă în prezent ape reziduale bogate în acid clorhidric şi clorură feroasă pentru a căror epurare erau necesare instalaţii costisitoare. Noul procedeu constă în regenerarea acestor soluţii prin oxidarea clorurii feroase la clorură ferică şi acid clorhidric într-un reactor compact cu o agitare foarte intensă prin turbulenţă cu ajutorul unui curent de gaze de combustie. Prin acest procedeu, care apare avantajos din punct de vedere economic şi necesită o instalaţie care ocupă un volum relativ mic, se elimină problema epurării apelor reziduale de la oţelării.

Buckley, I., Chem. Eng., **74**, nr. 1, ian. p. 56–58.

Conducte pentru transportul apelor reziduale din polietilenă rigidă. Sînt descrise rezultatele experimentale obţinute de-a lungul a trei ani de exploatare a conductelor de polietilenă pentru transportul apelor reziduale, în ceea ce priveşte rezistenţa la uzură şi capacitatea hidraulică. Se dau indicaţii detaliate cu privire la modul de confecţionare a racordurilor, precum şi cu privire la lucrările de montaj şi îmbinare pe şantier. În încheiere se descrie modul de aşezare a conductelor pe teren, precum şi modul de construcţie al decantoarelor din polietilenă pentru apele reziduale.

Imnoff, W., Rottner, E. şi Gaube, E., Kunststoffe, **57**, nr. 2. febr. 1967, p. 89–92.

Continua perfecţionare a produselor de fabricaţie stă permanent în atenţia colectivului Combinatului chimic-Borzeşti. O realizare importantă pe această linie este îmbunătăţirea tehnologiei de rectificare a clorurii de vinil monomer la uzina de policlorură de vinil, care contribuie la fabricarea unor produse cu indici calitativi ridicaţi. Policlorura de vinil suspensie, de exemplu, se caracterizează printr-o porozitate şi absorbţie mărită, cu o stabilitate termică superioară.

În bilanţul realizărilor pe linia perfecţionării tehnologiilor de fabricaţie se înscrie şi producerea unui plastifiant pe vechea instalaţie de tricrezilfosfat. Produsul obţinut este mai puţin toxic şi permite reducerea consumului specific de materie primă la mai puţin de jumătate.

În cadrul combinatului se află în curs de construcţie instalaţia pentru fabricarea unui nou antidăunător care va înlocui zeama bordeleză folosită la stropitul viilor, de asemenea vor fi definitivate şi lucrările privitoare la fabricarea unui nou insectofungicid pentru agricultură, deosebit de produsul similar prin faptul că nu este toxic pentru albine.

Cercetătorii din laboratoarele combinatului studiază reţete pentru noi tipuri de diafragme, cu permeabilitate diferită, corespunzătoare necesităţilor de funcţionare la densităţi de curent mai mari. Aceasta va permite intensificarea producţiei de clor şi sodă caustică şi obţinerea unui spor de producţie anual de peste 10% faţă de capacităţile existente la instalaţia de electroliză cu diafragmă. De asemenea se studiază intensificarea producţiei la noua instalaţie de electroliză prin unele modificări ale instalaţiei electrice de redresare şi completări de utilaje tehnologice. Datorită acestor măsuri producţia de clor şi sodă a acestei instalaţii va creşte cu 10% faţă de realizările actuale, realizări care se ridică la nivelul capacităţilor proiectate. Printre obiectivele ce urmează a fi construite în etapa următoare se numără şi instalaţia de fabricare a acetatului fenilmercuric, fungicid antimăluric, care este mai puţin toxic şi tot atît de eficace ca şi criptodinul folosit în prezent la protecţia boabelor de grîu. În curs de proiectare se află şi automatizarea complexă a instalaţiei de fabricare a monoclorbenzenului, care va fi realizată în acest an.

INFORMAȚII ECONOMICE

În Australia, la Port Alama (Queensland) va intra în funcțiune o instalație pentru extragerea clorurii de sodiu din apa mării și va avea o capacitate de 150 000 t/an. Sarea obținută în noua instalație va fi transportată la Sydney, pentru a fi utilizată la fabricarea sodei caustice și a clorului.

★

În Canada s-a propus construirea unei conducte pentru transportul sulfului. Costul lucrării este de 50 mil. $, diametrul conductei, 30 cm. Conducta va transporta sulful din regiunea Alberta spre coasta occidentală a Canadei. Transportul se va efectua sub forma unui noroi de sulf în suspensie în uleiuri minerale sau gaze naturale lichefiate. Concomitent se fac cercetări pentru transportul și al altor materiale prin conducte.

★

Protecția contra coroziunii în circuitele de apă de condensare este o problemă importantă pentru instalațiile industriale.
Se știe că principalele cauze ale coroziunii sînt bioxidul de carbon și oxigenul dizolvat, prezenți în apele de alimentare.
Cantitatea de CO_2 crește prin descompunerea termică a bicarbonaților alcalinoteroși.
Acidul carbonic format atacă în mod deosebit fierul și cuprul. Tratarea obișnuită a apelor de alimentare a cazanelor fie cu rășini schimbătoare de ioni, fie cu ajutorul procedeului calco-sodic nu permite eliminarea CO_2 și a O_2 dizolvat.
O protecție eficace împotriva coroziunii se realizează cu «aminele peliculogene», denumite astfel pentru că formează o peliculă continuă pe suprafețe, peliculă monomoleculară care împiedică contactul gazelor cu metalul. Aminele peliculogene sînt amine cu lanț lung și sînt absorbite de metale.
Aceste amine grase fiind greu solubile în apă, s-a pus la punct produsul Armofilm, care se dispersează imediat în apă. Cantitatea utilizată: 7—10 g/m³; de la caz la caz, cantitatea de substanță anticorosivă poate fi micșorată la 1—3 g/m³.
Armofilmul se poate injecta direct în cazane sau în circuitul apei (conducte). Se recomandă utilizarea pompelor dozatoare în aceste operații.
Armofilmul este compatibil cu agenții sechestranți, în special cu Celon E, utilizat pentru evitarea depunerilor.

★

În Kuweit, în apropierea complexului de îngrășăminte de la Shuiba, se proiectează construirea unei uzine de amoniac. Costul lucrărilor se estimează la 84 mil.$. O parte din acest amoniac va fi utilizat pentru producerea ureei, iar restul pentru aprovizionarea uzinelor de îngrășăminte.
Printre alte proiecte se pot aminti: o unitate de fracționare a etanului și o uzină de metanol (800 t/zi).

★

În regiunea Kerela (sudul Indiei) se construiește o uzină pentru producerea titanului. Lucrările vor costa 360 mil. rupii.
Această uzină, situată pe o suprafață de 80 ha la Edayarn lîngă Alwaye, va produce titan pur, fontă și bioxid de titan, utilizînd nisipurile de ilmenit din Kerela.

★

Rezervele de bauxită din India au fost estimate la 276 mil. t, din care 74 mil. t zăcăminte constatate. Producția de bauxită a Indiei în ultimii ani a fost următoarea:

1955	82 000 t
1958	169 000 t
1962	573 000 t
1964	591 000 t
1965	700 000 t

Mari zăcăminte de bauxită de bună calitate au fost descoperite lîngă Cannanole, în districtul Malabar din statul Kerela.
Planul cincinal al Indiei prevede, printre altele, ca producția de aluminiu să treacă de la 65 000 t cît se produce în prezent la 330 000 t la sfîrșitul planului.

★

Prima uzină de uraniu din Spania la Andujar (Guadalquivir) va trebui să-și înceteze activitatea din cauza epuizării zăcămintelor de uraniu din regiunea respectivă.
Acesta constituie motivul construirii unei noi uzine de uraniu la Ciudad Rodrigo (Salamanca); în această uzină se vor prelucra anual 300 000 t minereu și se vor obține 300 t/an uraniu.
Capacitatea de producție este de 5 ori mai mare decît a uzinei din Andujar.
Investițiile s-au cifrat la 376 mil. pesetas. Dată fiind această situație, Spania intenționează să construiască o centrală de energie atomică și să proiecteze încă patru; deoarece se estimează că Spania dispune de cele mai mari rezerve de uraniu din Europa de vest, proiectele prezintă o importanță deosebită.

★

Au fost stabilite cantitățile de îngrășăminte ce urmează să fie achiziționate în Grecia, în intervalul iulie 1967—iunie 1968: 860 500 t îngrășăminte cu azot, din care 684 000 t din țară, iar 176 500 t din import.
Importul are următoarea structură: 14 000 t azotat de sodiu, 13 000 t azotat de calciu, 38 000 t azotat de amoniu, 77 000 t azotat și sulfat de amoniu, 30 000 t superfosfat triplu, 4 000 t sulfat de potasiu și 500 t îngrășăminte NPK (compuse) de tip 15-30-15.
Importurile se vor cifra la 11,3 mil. $ (330 mil. Dr). Întreaga cantitate de îngrășăminte ce urmează să fie achiziționată în această perioadă (din țară și din import) se ridică la 1,6 miliarde Dr.

★

Societatea norvegiană pentru azot a decis ridicarea capacității de producție a magneziului de la 29 000 la 36 000 t/an.
Această mărire a capacității de producție va avea loc în etape succesive; prima etapă a fost terminată la 1 ianuarie 1967, iar capacitatea de 36 000 t/an va fi atinsă la sfîrșitul anului 1967.
Această extindere este o. urmare a cererii crescînde de magneziu și a aliajelor sale.

★

Lîngă Rotterdam a intrat în funcțiune o uzină de acid acetic cu o capacitate de 50 000 t/an.
Cea mai mare parte din producția acestei uzine va alimenta uzinele de acetat de butil și vinil de la Konam, care trebuie să intre în funcțiune în cursul semestrului I 1967.
În total, opt uzine vor trebui să intre în producție în această regiune (Europoort) anul viitor (1968).

★

În Suedia, regiunea portului Malmö, se construiește prima fabrică de negru de fum din nordul Europei.
Această uzină va utiliza un procedeu Phillips și va produce 22 000 t/an negru de fum.
Uzina va intra în funcțiune în toamna anului 1967, iar producția uzinei va fi rezervată pentru satisfacerea necesităților industriei cauciucului din Țările Scandinave.

★

La Maydown, Irlanda de Nord, a intrat în funcțiune prima mare instalație pentru obținerea acetilenei din benzină grea în care se lucrează după procedeul Wulff.
Investițiile s-au ridicat la peste 33 mil. DM. Capacitatea instalației este de 30 000 t/an acetilenă și 15 000 t/an etilenă. Acetilena se prelucrează într-o altă uzină, în vederea obținerii neoprenului.
Etilena este utilizată la producerea dicloretanului.
O instalație similară va fi construită și la Barry/Glamorgan cu o capacitate de 30 000 t/an.
Și în R. F. a Germaniei se construiește o instalație Wulff, care va intra în funcțiune în cursul anului 1967, cu o capacitate de 70 000—80 000 t/an acetilenă și 130 000 t/an etilenă.

CĂRȚI NOI

GRANCEA, I. și ȘERBAN. S. : **Tehnologia chimizării metanului"**

Editura didactică și pedagogica, București, 1966, 317 p., 79 fig., 10 tab., format 240 × 170 mm.

Faptul că în viitorul apropiat, din totalul producției petrochimice indigene, 44% va fi obținut prin chimizarea metanului, arată importanța deosebită a industriei a cărei materie primă o constituie această bogăție naturală a țării. În acest scop s-au creat sau sînt în curs de realizare noi și importante obiective industriale de mari capacități și bazate pe o tehnică foarte modernă. Aceste unități necesită un personal tehnic de înaltă calificare, pentru pregătirea căruia, printre alte lucrări editate, se situează și această carte.

Scopul pentru care a fost destinată cartea impunea deci un anumit mod de prezentare a materialului. Cele mai moderne tehnologii, realizate în instalații care asigură randamente ridicate și o constanță a calității produselor, caracterizate prin automatizări avansate și un control riguros trebuiau să constituie « elemente de bază ale lucrării ». Această trăsătură a fost respectată de autori iar claritatea expunerii asigură ușurința cunoașterii acestora.

De remarcat că se insistă numai asupra tehnologiilor, în anumite cazuri—speciale—descriindu-se amănunțit și aparatul principal — reactorul. Desigur se consideră că cei ce urmăresc să-și însușească aceste tehnologii sînt familiarizați cu aparatura chimică și este bine că descrierile de utilaje nu au « diluat » obiectul principal — descrierea tehnologiei.

Pentru sistematizare s-au împărțit fabricațiile după procesele de bază ce au loc în prelucrarea metanului: piroliza, oxidarea și reacțiile cu clorul, amoniacul, sulful. În cadrul capitolului « Piroliza metanului » se expun tehnologiile de sinteză a acetilenei și prelucrările acesteia, precum și fabricarea negrului de fum. Tehnologiile de obținere a formaldehidei și a gazului de sinteză cu toate prelucrările componentelor acestuia și ale produsului secundar sînt arătate în cadrul capitolului « oxidarea metanului ». Fabricarea compușilor clorurați, a acidului cianhidric și a sulfurii de carbon sînt descrise în cadrul celorlalte căi de chimizare a metanului.

Pentru piroliza metanului la acetilenă sau la negru de fum se descriu diverse procedee aplicate, scoțînd în evidență avantajele fiecăruia. Se fac comparații tehnicoeconomice între aceste procedee, subliniindu-se cele existente în țară. În cazul acetilenei se fac comparații și între diferitele procedee de separare și purificare. Prelucrarea acetilenei prin hidratare în vederea obținerii acetaldehidei, acidului acetic, anhidridei acetice și acetonei este descrisă pe larg cu aceleași comparații între diverse procedee. Vinilarea acetilenei pentru obținerea clorurii de vinil, acetatului de vinil și acrilonitrilului este foarte bine expusă, cu multe detalii tehnologice.

În mod similar sînt expuse sinteza formaldehidei, conversia metanului la gazul de sinteză, purificarea acestuia și valorificarea bioxidului de carbon în fabricarea ureei, separarea oxidului de carbon și prelucrarea acestuia în acid formic, ca și sinteza metanolului și a alcoolilor superiori. Prelucrarea chimică a metanului prin clorurare și amonooxidare este expusă cu multă atenție.

Procesele tehnologice sînt descrise dezvoltat, dîndu-se numeroase informații și detalii despre fluxul, factorii care influențează procesul, parametrii tehnologici optimi, condițiile de cataliză și influența impurităților asupra catalizatorului (unde este cazul), indici de consum, probleme de coroziune și de protecția muncii etc. Numeroase scheme foarte explicite ușurează urmărirea procesului tehnologic, iar problemele instalațiilor-anexă pentru asigurarea utilităților necesare sau a frigoriilor impuse de tehnologie sînt discutate pe larg sub aspect tehnic și economic.

Prin numeroasele date tehnologice cuprinse la fiecare tehnologie, cartea servește bine pentru cunoașterea proceselor de chimizare a metanului.

FLOAREA, O. și SNIGELSCHI, O.

Calcule de operații și utilaje din industria chimică

Editura tehnică, București, 1966, 495 p., 133 fig., 105 tab., 20 anexe, format 240 × 170 mm.

Unele lucrări editate în scopuri didactice nu sînt utile numai studenților cărora le-au fost destinate, ci și unor cadre calificate. Printre aceste lucrări se încadrează și lucrarea « Calcule de operații și utilaje din industria chimică ». Aceasta se datorește în primul rînd faptului că autorii au urmărit să prezinte, un material legat de viața practică, cu elemente luate din cazuri concrete și cu soluții direct aplicabile. Oricărui proiectant și tehnolog i se pun mereu noi probleme de rezolvat în activitatea curentă și de aceea o carte în care să găsească soluții pentru aceste probleme îl interesează direct. Considerînd aspectele amintite, se înțelege ușor de ce o carte « de exerciții și probleme » capătă cu totul altă semnificație decît cel de aprofundare a cunoștințelor însușite la unele cursuri. La utilitatea cărții ca material documentar au contribuit mult și modul de organizare a materialului expus, sistematizarea și modul de abordare a problemelor. Autorii au sistematizat calculele expuse după principalele operații — tip din industria chimică — operații hidrodinamice, operații termice, operații de difuziune — referindu-se unde era cazul la cele mai moderne aparate folosite. Fiecare capitol cuprinde o parte introductivă cu indicarea unui material documentar referitor la problemele ce se tratează în acel capitol, elementele de bază pentru calcul, aspectele importante de inginerie chimică legate de aceste probleme, formulele principale necesare calculelor. Odată fixate aceste noțiuni se insistă asupra metodelor de calcul, analizînd aplicabilitatea acestora. Numeroasele exemple de calcul ce se dau în continuare sînt deosebit de utile scoțînd în evidență modul de rezolvare a cazurilor concrete. Determinările făcute prin aceste exemplificări ajută nu numai la formarea unui mod de gîndire ingineresc, ci reprezintă și soluții care pot fi transpuse direct în practică, ținînd seamă că datele problemelor sînt luate din cazuri concrete. Soluționarea unor cazuri similare, o dată stabilite principiile și metodele de calcul, devine astfel destul de comodă.

Desigur pentru anumite calcule de inginerie chimică există mai multe metode, a căror aplicabilitate depinde de condiții specifice fiecărui caz. În aceste situații autorii au meritul de a prezenta critic aceste metode de calcul scoțînd astfel în evidență avantajele aplicării uneia sau a alteia dintre metode care răspunde cel mai bine pentru stabilirea soluției optime.

Pe lîngă meritul comparării critice a rezultatelor, cartea mai are calitatea că sînt tratate unele probleme complexe succesiv în mai multe capitole.

Dintre operațiile hidrodinamice, se tratează pe larg diverse cazuri de curgere a fluidelor, hidrodinamica stratului fluidizat, dimensionarea utilajelor pentru transportul sau agitarea fluidelor etc. După studierea amănunțită a modului de calcul al bilanțului termic și al transmiterii căldurii, sînt dezvoltate metodele de calcul al schimbătoarelor de căldură, evaporatoarelor și condensatoarelor.

Operațiilor de difuziune li se consacră cea mai mare atenție. Studiul proceselor de difuziune și calculul coeficienților de transfer de masă în diferite sisteme este urmat de un capitol special consacrat dimensionării diferitelor tipuri de coloane pentru transferul de masă, cu numeroase exemplificări. Cu aceeași grijă sînt prezentate și calculele necesare dimensionării coloanelor de rectificare și coloanelor de absorbție. Extracția lichid-lichid, a cărei importanță industrială a crescut mult în ultima vreme, a constituit subiectul unui mare capitol în care se arată modul de determinare a numărului de unități teoretice cu ajutorul calculelor grafice, stabilirea cantităților de dizolvant și a calității produselor obținute etc.

« Problemele » date spre rezolvare contribuie la adîncirea aspectelor de inginerie chimică.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare ai industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București, Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

livrează:

- Sodă caustică 98%
- Sodă calcinată 99%
- Bicarbonat de sodiu industrial
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic

UPSOM

Ionosil
Sodil

Carbonat bazic de magneziu tehnic

Carbonat bazic de magneziu farmaceutic

Oxid de magneziu tehnic

Oxid de magneziu farmaceutic

Silicat de sodiu solid 1/2

Silicat de sodiu solid 1/3

Silicat de sodiu lichid 38/40° Bé

Silicat de sodiu lichid 58/60° Bé

Silicat de sodiu lichid tip C

Silicat de sodiu lichid tip D

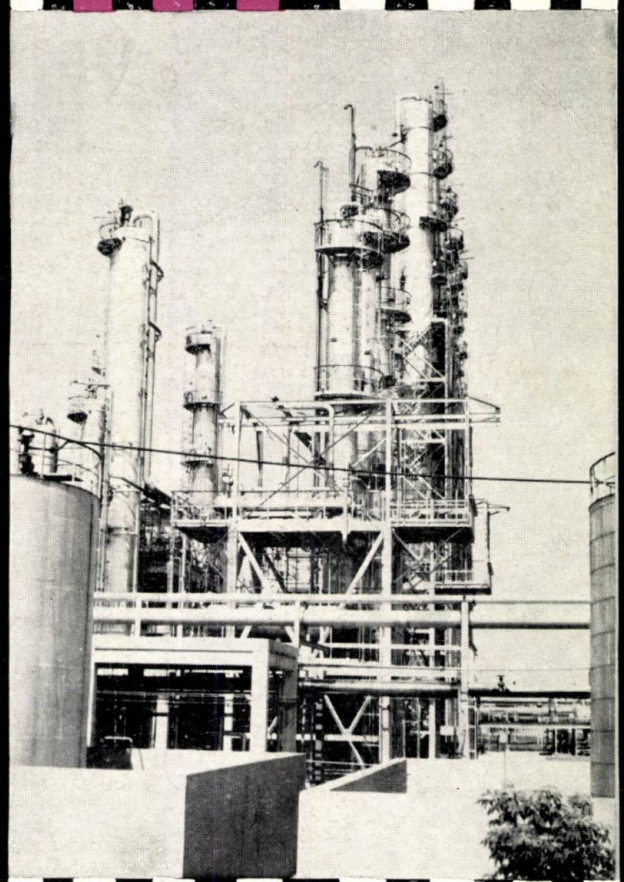
Silicat de sodiu lichid tip E

Clorură de calciu tehnică hidratată

Clorură de calciu cristalizată (alimentară)

UPSOM

UZINELE DE PRODUSE SODICE
OCNA MUREȘ Str. RĂZBOIENI Nr. 1



INDUSTRIALEXPORT

Supply :

— complete petroleum refineries for fuel, oils or both fuel and oils
— complete refinery installations ;
— equipment for refinery installations ;
— designs, studies and research works in the field of petroleum refining.

Technical assistance is granted for the construction, erection and commissioning of the installations delivered and for the training of technical staff in similar Romanian installations.

For inquiries and additional information, please write to:

INDUSTRIALEXPORT
Str. Gabriel Péri 2 BUCHAREST—ROMANIA
Telephone 116—Telex 214—Cables: „INDEXPORT"

INDUSTRIALEXPORT

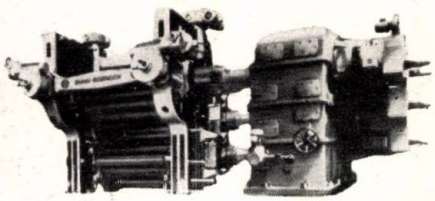
Bucharest-Romania

COLOROM
CODLEA

Coloroom
CODLEA

COLORANȚI LACROCEL

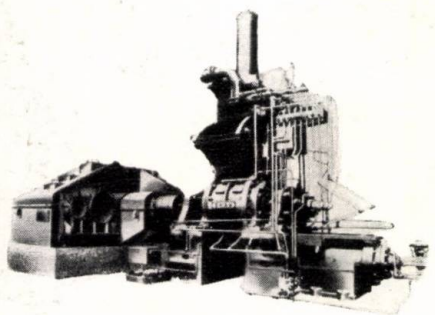
SHAW



Shaw Robinson CALANDRII

Cu toate calitățile necesare unei producții moderne

rulouri de toate tipurile unanim recunoscute ; diametrul rulourilor variază între 6 (125 mm) și 36″ (914,4 mm) ; lungimea efectivă a ruloului pînă la 100″ (2 540 mm) ; distanța între rulouri este menținută cu precizie în mod automat ; metodă de corectare a îndoirii rulourilor sau a unghiului axial ; gresare automată ; control electronic al vitezei ; prevăzute cu toate dispozitivele moderne de siguranță.

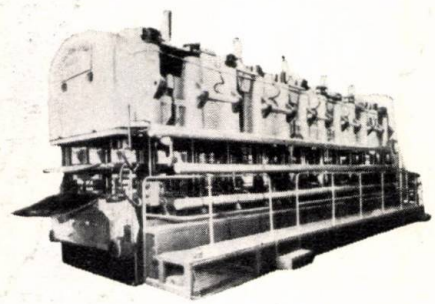


SHAW INTERMIX Mk. 2

Mașină de amestecat, cu malaxor intern, pentru industriile plastice și ale cauciucului. Un model îmbunătățit al unui malaxor care a dat rezultate excelente în trecut.

oferă o producție mai rapidă ; o metodă unică de angrenaj al rotorului ; amestecare ameliorată, alimentare automată sau semiautomată ; descărcare automată ; control de precizie al temperaturii.

Pentru prelucrarea stocurilor de anvelope de automobile, a stocurilor de cauciuc, pentru produse din carbon, a deșeurilor din policlorură de vinil, azbest, stocuri de plăci de gramofon, polietilenă etc.

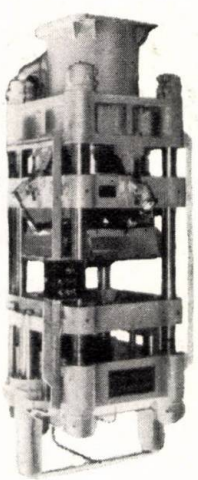


SHAW PRESE DE CURELE

acționate în mod hidraulic pentru fabricarea de curele din cauciuc sau materiale plastice.

noi tipuri bazate pe o experiență îndelungată, cu coloane simple sau duble ; sînt la dispoziție modele fabricate în funcție de întrebuințare ; pompe hidraulice independente.

Mulaje speciale în dimensiuni pînă la 36′ × 7′ (11 m × 2,13 m) ; cu presiuni pînă la 4,046 tone metrice, cu toate accesoriile necesare pentru fabricarea curelelor.



SHAW PRESE PENTRU CASETE DE BATERII

acționate în mod hidraulic, cu control automat, dau o producție mărită

pompa hidraulică independentă duce la o mînuire rapidă și avantajoasă.

Durata ciclului operativ variază de la 2 la 15 min, în funcție de dimensiunea și numărul casetelor de baterii produse.

MAȘINI, FABRICI COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ȘI A CAUCIUCULUI

Experiența noastră îndelungată în proiectarea și fabricarea de mașini pentru industria materialelor plastice și a cauciucului ne dă posibilitatea de a pregăti proiecte complete, inclusiv instalarea și punerea lor în funcțiune. Serviciile acestei firme vă stau la dispoziție în întreaga lume

Ingineri pentru industria de materiale plastice și a cauciucului

Francis Shaw

Cereți informații la:

FRANCIS SHAW & CO, LTD. GROUP SALES OFFICE: MANCHESTER 11, ENGLAND
Telegrame: Calender, Manchester. Telefon: 061-223 1313 Telex: 66-357
BIROURI ÎN LONDRA, BIRMINGHAM, CANADA ȘI OLANDA.
AGENȚI ÎN ÎNTREAGA LUME.

P8035

Doctorii și pacienții știu că medicamentele din Republica Democrată Germană care poartă această marcă satisfac cele mai exigente cerințe de calitate, pentru că ele sînt realizate după cele mai noi metode științifice.

WARENZEICHENVERBAND
PHARMAZEUTISCHER UND CHEMISCHER ERZEUGNISSE E.V.

Republica Democrată Germană

ACEST PROSPECT
SE OFERĂ LA CERERE GRATUIT

BAYER

Bayer vă oferă Zeoliți ca site moleculare sub formă de perle

Zeoliții Bayer ajută chimistului și technicianului la rezolvarea problemelor dificile ale procesului tehnic indiferent dacă este vorba de uscarea gazelor, de separarea impurităților sau de uscarea lichidelor pînă la un conținut cu un rest minim de apă. De asemenea, datorită efectului lor selectiv, deschid căi complet noi tehnicii de adsorbție la separarea substanțelor. Zeoliții se pot întrebuința cu succes în petrochimie: la uscarea gazelor de cracare, a olefinelor, a hidrogenului, a gazelor lichefiate și a fracțiunilor de benzină; în industria chimică: la uscarea gazelor cu puncte de condensare sub 70°C pentru uscarea dizolvanților (benzen, toluen, alcooli, esteri și cloruri ale hidrocarburilor); în tehnica gazelor de protecție: la uscarea gazelor de protecție, la prepararea gazelor de protecție fără CO, la îndepărtarea urmelor de NH din amoniac gazos obținut prin scindare; în tehnica frigului: la umplerea bateriilor uscate cu substanțe producătoare de frig, la purificarea aerului aspirat necesar pentru instalațiile de descompunere a aerului.

Încă un punct important! Zeoliții Bayer sub formă de perle sînt lipsiți de substanțe de legătură. Ei se compun numai din zeolit cristalizat.

Instrucțiuni detaliate asupra zeoliților Bayer găsiți în broșura noastră pe care o puteți cere cu cuponul anexat.

În afară de aceasta, în problemele de uscare și adsorbție, vă stau oricînd la dispoziție cu plăcere tehnicienii noștri.

Bayer, Republica Federală a Germaniei
509 Leverkusen
Zeolit România — R.S.R.
Fabricile Bayer S.A.
Vînzare de chimicale, Secția reclamă
4019 Monheim Hitdorf
Căsuța poștală 3080
Rep. Fed. Germ. — B.R.D.

bayer-zeolith BAYER

Vă rugăm trimiteți gratuit informații asupra zeolitului Bayer

Firma .....

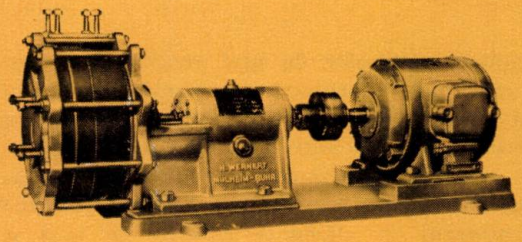
Secția .....

pentru domnul .....

Localitatea .....

Strada .....

Alegerea justă este hotărîtoare



Acest lucru este neapărat necesar cînd se pune problema transportului acizilor sau al altor substanţe agresive. Dacă se alege just materialul adecvat de execuţie în cazul transportului lichidelor, atunci pompele noastre pot deveni pompe de acid.
Pompele « Wernert » se bucură în întreaga lume de aprecierea clientelei. Indicaţi substanţele de transport şi noi vă informăm dacă răşina fenolică, materialul presat Asplit, PVC, polietilena sau un alt material plastic sînt materiale rezistente pentru fabricarea pompelor de care aveţi nevoie. Puteţi avea la dispoziţie o pompă care va rezolva problemele dvs.
În anul 1928 am produs prima pompă din material sintetic pentru transportul acizilor.
Din acel an fiecare pompă nouă am socotit-o ca prima pompă datorită perfecţionărilor sale continue.
De exemplu, pompa RCH 1 000.
Materialul de construcţie: polietilenă presată la presiune joasă, cu greutate moleculară mare.

Acest material se caracterizează printr-o mare rezistenţă faţă de agenţi chimici, ca şi la uzură mecanică.
Specialiştii noştri merg în pas cu dezvoltarea tehnicii.
În avantajul dvs., în vederea realizării obiectivelor dvs., noi vă oferim experienţa noastră. pentru reducerea cheltuielilor şi creşterea randamentului. Vă rugăm să ne scrieţi şi vă vom informa asupra tuturor nelămuririlor dvs.

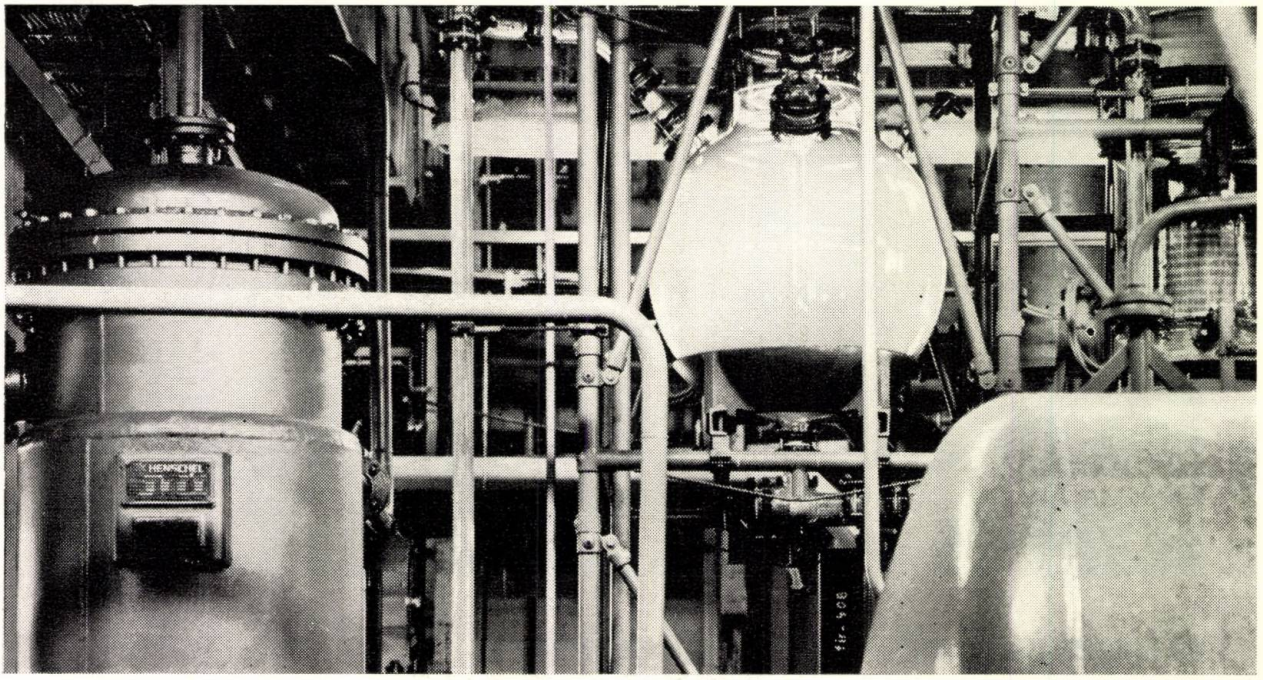
Aveţi probleme din cauza acizilor?

FOLOSIŢI POMPELE WERNERT

A. WERNERT & Co K.G. 433 — MÜLHEIM (RUHR)

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

Henschel oferă instalaţii complete pentru industria chimică



Preocupările Uzinelor de oţel renane sînt concentrate în domeniul proiectării şi livrării de maşini şi instalaţii pentru industria chimică şi prelucrătoare de materiale plastice în întreprinderea noastră.
Henschel proiectează, construieşte şi livrează instalaţii pentru industria chimică, în special instalaţii pentru obţinerea de elemente chimice de bază şi ierbicide, insecticide, polibutadiene ş.a. ca şi maşini şi instalaţii pentru producerea şi prelucrarea de fibre sintetice inclusiv viscoză.

Folosiţi capacitatea uneia din cele mai importante întreprinderi vest-germane — a Uzinelor de oţel renane.

Programul nostru general cuprinde: maşini separate şi instalaţii pentru industria chimică şi a materialelor plastice, camioane, locomotive, motoare diesel, cazane de abur, maşini-unelte, piese brute, maşini grele, accesorii pentru reactoare, osii şi angrenaje.

Un bogat material informativ vă stă la dispoziţie.
Rheinstahl Henschel AG. 35 Kassel, Postfach 786

HENSCHEL Rheinstahl Henschel AG

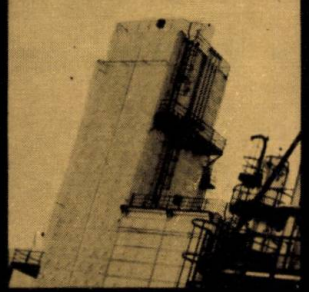
gazele foarte pure

materii prime ale industriei chimice

AL. D.C.V.M. 09-66

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE



AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impuritati : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă ($C_2 H_2$ = 99,95 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din producţia mondială, aceeta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură - Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

Pentru informatii a se adresa la Departamentul Engineering al Grupului A. L. din :

FRANŢA
DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES
57, Avenue Carnot - (94) - CHAMPIGNY-sur-MARNE.
Tél. : 472.97.40 - Telex : CHAMPAL CHAMP 23-884
SOCIÉTÉ D'ÉTUDES ET DE CONSTRUCTION D'APPAREILLAGES POUR LES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
B. P. 10 - (38) - SASSENAGE.
Tél. : GRENOBLE 87.44.61 et 87.44.62

CANADA
CANADIAN LIQUID AIR Ltd-AIR LIQUID CANADA Ltée
1210, Sherbrooke St. West. MONTRÉAL 2 (P.Q.).
Tél. : VICTOR 2.5431 - Telex : AIRLIQUID M.T.L. 01 - 2563

ITALIA
SOCIETA PER L'INDUSTRIA DELL'OSSIGENO E DI ALTRI GAS
Corso Sempione. 73-MILANO.
începînd din 1 Septembrie 1966 via Capecelatro 69 - MILANO
Tél. : 315.151 à 315.155 - Telex : OSSIGENO 31-486

JAPONIA
TEIKOKU SANSO KABUSHIKI KAISHA
P.O. Box 522 KOBE PORT.
Tél. : 67.5501 MINATOGAWA-Telex : 354-62 T.S.K.K. KOB

Institutul naţional italian
pentru comerţul cu străinătatea
Roma (I.C.E.)

organizează o expoziţie industrială

«ITALIA PRODUCE»

la pavilionul central din cadrul complexului de expoziţii din Piaţa Scînteii nr. 1, Bucureşti, în perioada 22 iunie — 2 iulie 1967.

Sînt prezentate:

— Maşini şi aparate pentru industria chimică şi farmaceutică.
— Instalaţii industriale pentru sectorul chimic şi petrochimic.
— Maşini pentru prelucrarea cauciucului şi săpunului.
— Cuptoare rotative pentru tratamente termice.
— Instalaţii şi maşini pentru rafinarea cauciucului.
— Maşini de amestecat pentru prelucrarea cauciucului.

Vizitarea zilnică între orele 10—13 şi 15—19. Informaţii la secretariatul expoziţiei, telefon 18.48.22, care funcţionează permanent între orele 10 şi 19.

VĂ INVITĂM SĂ VIZITAŢI EXPOZIŢIA

146

COMBINATUL PETROCHIMIC-PLOIEȘTI

produce

MONOETILENGLICOL

pentru sinteze organice,
fibre poliesterice,
lichid anticongelant etc.

EXPORTATOR

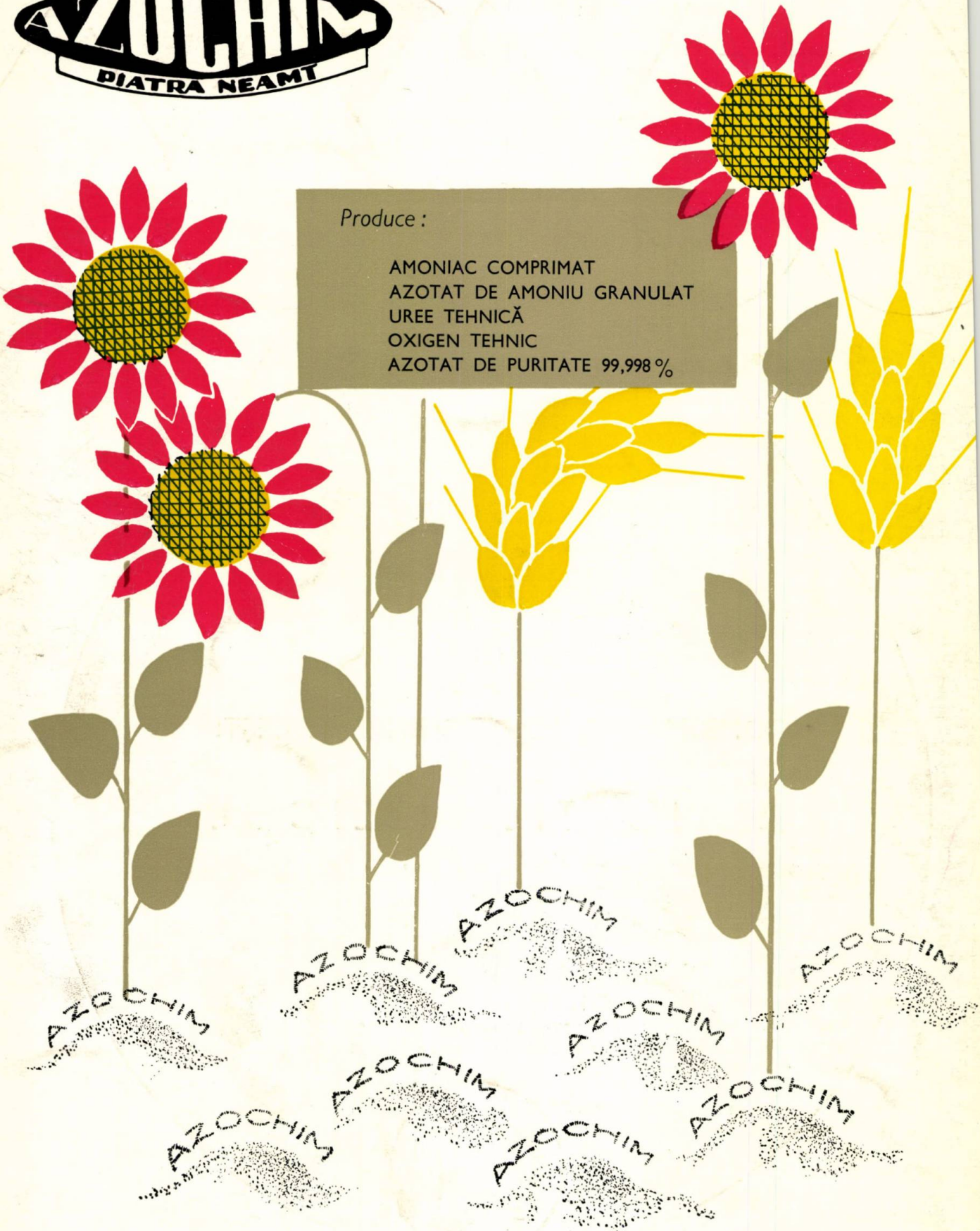
CHIMIMPORT

BUCUREȘTI, Bd. Republicii nr. 10
Tel. 16.06.36, Telex 215, Căsuța poștală 525

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce :

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOTAT DE PURITATE 99,998 %